Conf. dr. Alexandrina NAT,

Prof. dr. Mirela PRAISLER

FIZICA

VOLUMUL I

- 2005 -

CUPRINS

I. MECANICA 3
1.1. Mecanica clasica a punctului material 3
1.1.1. Cinematica punctului material 3
1.1.2. Dinamica punctului material 5
1.1.2.1. Principiile dinamicii punctului material 5
1.1.2.2. Teoremele generale ale dinamicii punctului material 6
1.2. Mecanica fluidelor 12
1.2.1. Caracteristicile generale ale fluidelor 12
1.2.2. Statica fluidelor 13
1.2.3. Dinamica fluidelor 16
1.2.3.1. Ecuatia de continuitate 17
1.2.3.2. Curgerea fluidelor ideale 19
1.2.3.3. Curgerea fluidelor vâscoase 22
1.2.3.4. Curgerea fluidelor vâscoase prin conducte 24

II. OSCILATII SI UNDE ELASTICE 27
Oscilatii elastice 27
2.1. Miscarea oscilatorie armonica 27
2.2. Compunerea oscilatiilor 30
2.2.1. Compunerea oscilatiilor paralele cu frecvente egale 30
2.2.2. Compunerea oscilatiilor armonice perpendiculare cu frecvente egale 32
2.3. Unde elastice 34
2.3.1. Ecuatia de propagare a undelor longitudinale 35
2.3.2. Ecuatia de propagare a undelor transversale 36
2.3.3. Solutia ecuatiei unidimensionale a undei. Unde elastice plane 37
2.3.4. Unde sferice 41
2.4. Unde ultrasonore – generare si aplicatii 42

III. FIZICA MOLECULARA 45
3.1. Teoria cinetica a gazelor 45
3.1.1. Teoria cinetica a gazelor. Formula fundamentala 45
3.1.2. Drumul liber mijlociu 49
3.2. Fenomene de transport în gaze 51
3.2.1. Difuzia gazelor 52
3.2.2. Conductivitatea termica 53
3.2.3. Vâscozitatea gazelor 55
3.3. Fenomene moleculare în lichide 56
3.3.1. Tensiunea superficiala 57
3.3.2. Formula lui Laplace 58
3.3.3. Fenomene capilare 59

IV. TERMODINAMICA 63

4.1. Sistem termodinamic. Caracteristici 63
4.2. Echilibrul termic. Principiul zero al termodinamicii 64
4.3. Principiul întâi al termodinamicii 65
4.3.1. Energia interna. Lucrul mecanic. Caldura 65
4.3.2. Ecuatia primului principiu al termodinamicii si consecintele lui 67
4.3.3. Capacitati calorice si calduri latente 69
4.3.4. Procese termodinamice politrope. Cazuri particulare 71
4.4. Principiul al doilea al termodinamicii 74
4.4.1. Transformari ciclice monoterme si biterme. Teoremele lui Carnot 74
4.4.2. Entropia 78
4.4.3. Expresia celui de-al doilea principiu al termodinamicii pentru o transformare ireversibila 81
4.4.4. Sensul fizic al entropiei. Entropia si probabilitatea 83
4.4.5. Functii caracteristice în termodinamica 85
4.4.6. Conditii de echilibru termodinamic 91
4.5. Principiul al treilea al termodinamicii 92
4.5.1. „Teorema" lui Nernst 92
4.5.2. Consecintele celui de al treilea principiu al termodinamicii ... 94

V. BAZELE EXPERIMENTALE ALE MECANICII CUANTICE 96
5.1. Radiatia termica si legea lui Planck 96
5.2. Efectul fotoelectric 99
5.3. Efectul Compton 101
5.4. Natura ondulatorie a microparticulelor. Undele de Broglie 103
5.5. Relatiile de nedeterminare ale lui Heisenberg 107

VI. MECANICA CUANTICA 110
6.1. Operatori în mecanica cuantica. Valori proprii. Functii proprii 110
6.2. Ecuatia lui Schrödinger 112
6.3. Microparticula în groapa de potential unidimensionala 113
6.4. Microparticula în groapa de potential tridimensionala 118
6.5. Momentul cinetic orbital în tratare cuantica 120
6.6. Atomii hidrogenoizi în tratare cuantica 125
6.7. Analiza starilor cuantice pentru atomii hidrogenoizi 128
6.8. Cuantificarea momentului magnetic orbital 131
6.9. Spinul electronului 134
6.10. Spectrul atomilor hidrogenoizi 136

BIBLIOGRAFIE 138

I. MECANICA

1.1. MECANICA CLASICA A PUNCTULUI MATERIAL

1.1.1. CINEMATICA PUNCTULUI MATERIAL

Fizica a dovedit concret ca spatiul si timpul sunt forme obiective de existenta a materiei si ca între spatiu, timp si materia în miscare exista o legatura indisolubila.

Spatiul este tridimensional, deci corpurile se pot misca în diferite directii, iar timpul este unidimensional si ireversibil.

Un corp se afla în miscare atunci când îsi modifica pozitia fata de alte corpuri considerate fixe si este în repaus când nu-si schimba pozitia fata de acestea. Un corp oarecare, considerat fix, fata de care se raporteaza miscarea altor corpuri determina un sistem de referinta care este un sistem de coordonate tridimensional legat rigid de corpul fix. Deoarece în realitate nu exista corpuri absolut fixe, nu exista sisteme de referinta absolut fixe si deci miscarile sunt relative pozitia la un moment dat a unui corp este determinata de **vectorul de pozitie** care este vectorul care uneste originea sistemului de coordonate cu punctul în care se gaseste corpul (fig. 1.1.).

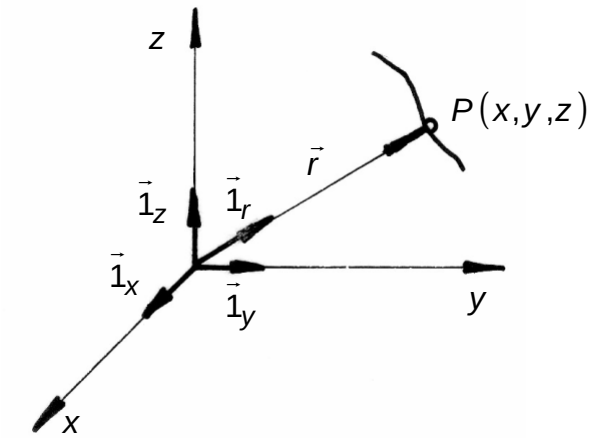


Fig. 1.1.

Cea mai simpla miscare mecanica este miscarea punctului material, întelegând prin punct material un punct geometric în care este concentrata întreaga masa a unui corp, deci punctul material are proprietatile corpului când acesta este în miscare. Miscarea unui punct material este caracterizata prin **traiectorie** si prin **legea de miscare**. Traiectoria reprezinta locul geometric al tuturor punctelor prin care trece mobilul în timpul deplasarii. Legea de miscare reprezinta legea de variatie a vectorului de pozitie al unui punct material în functie de timp si poate fi exprimata în felul urmator:

$$\vec{r} = \vec{r}\,(t) \qquad (1.1)$$

sau

$$\vec{r} = \vec{1}_x\, x(t) + \vec{1}_y\, y(t) + \vec{1}_z\, z(t) \qquad (1.2)$$

unde $\vec{1}_x$, $\vec{1}_y$, $\vec{1}_z$ sunt vectorii axelor O_x, O_y, O_z ai sistemului de referinta ales.

În cadrul cinematicii se studiaza miscarea corpurilor fara a stabili cauzele care o produc.

Schimbarea pozitiei unui mobil în timpul miscarii este determinata de vectorul de deplasare $\Delta\vec{r}$ (fig. 1.2), care este

$$\Delta\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1 \qquad (1.3)$$

corespunzator intervalului de timp $\Delta t = t_2 - t_1$.

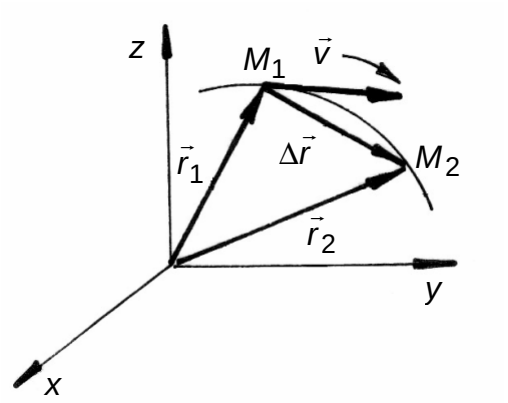


Fig. 1.2.

Daca intervalul de timp este foarte mic, vectorul deplasare se confunda cu spatiul parcurs de mobil. Se defineste **viteza** punctului material ca fiind:

$$\vec{v} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta\vec{r}}{\Delta t} = \frac{\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t} = \dot{\vec{r}} \qquad (1.4)$$

care, asa cum se vede din figura (1.2) este tangenta la traiectoria mobilului. Tinând cont de (1.2), relatia (1.4) devine:

$$\vec{v} = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}\vec{1}_x + \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t}\vec{1}_y + \frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}\vec{1}_z = v_x\,\vec{1}_x + v_y\,\vec{1}_y + v_z\,\vec{1}_z \qquad (1.5)$$

sau $\vec{v} = \dot{x}\vec{1}_x + \dot{y}\vec{1}_y + \dot{z}\vec{1}_z$, unde v_x, v_y, v_z sunt componentele vectorului $\vec{v}$ de-a lungul axelor de coordonate.

Modulul vectorului vitezei se poate calcula cu relatia

$$\left|\vec{v}\right| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}\ . \qquad (1.6.)$$

Daca viteza punctului material variaza în timp, se defineste **vectorul acceleratie** ca fiind:

$$\vec{a} = \lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta\vec{v}}{\Delta t} = \frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = \dot{\vec{v}} \qquad (1.7)$$

sau cu (1.4):

$$\vec{a} = \frac{\mathrm{d}^2\vec{r}}{\mathrm{d}t^2} = \ddot{\vec{r}}\ . \qquad (1.8)$$

Raportând miscarea la sistemul de axe de coordonate, relatiile (1.7) si (1.8) sunt echivalente cu

$$\vec{a} = \frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}t}\vec{1}_x + \frac{\mathrm{d}v_y}{\mathrm{d}t}\vec{1}_y + \frac{\mathrm{d}v_z}{\mathrm{d}t}\vec{1}_z$$

sau

$$\vec{a} = \frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2}\vec{1}_x + \frac{\mathrm{d}^2y}{\mathrm{d}t^2}\vec{1}_y + \frac{\mathrm{d}^2z}{\mathrm{d}t^2}\vec{1}_z$$

$$\vec{a} = a_x\,\vec{1}_x + a_y\,\vec{1}_y + a_z\,\vec{1}_z$$

unde a_x, a_y, a_z sunt componentele acceleratiei în lungul celor trei axe de coordonate.

Modulul acceleratiei este

$$\left|\vec{a}\right| = \sqrt{a_x^2 + a_y^2 + a_z^2}\ . \qquad (1.9)$$

Probleme:

1. Viteza unei particule în miscare pe o dreapta variaza dupa legea $v = v_0 + kx$. Cum variaza acceleratia pe distanta parcursa?

R: $a = k\left(v_0 + kx\right)$**.**

2. Coordonatele unui corp în miscare sunt $x = t^2$ si $y = (t-1)^2$. Sa se afle ecuatia traiectoriei si sa se calculeze acceleratia tangentiala la un moment dat *t.*

R: $\sqrt{x} - \sqrt{y} = 1;$

$$a_t = \frac{dv}{dt} = \frac{4t-2}{\sqrt{2t^2 - 2t + 1}}.$$

3. Sa se determine viteza si spatiul parcurs de mobilul a carui acceleratie depinde de viteza dupa legea $a = -kv^2$. La momentul initial $t = 0$, $v = v_0$ si $x = x_0$.

R: $x = x_0 + \frac{1}{k}\ln(1 + kv_0 t)$.

1.1.2. DINAMICA PUNCTULUI MATERIAL

1.1.2.1. Principiile dinamicii punctului material

Mecanica clasica (newtoniana) are la baza urmatoarele legi fundamentale care poarta numele de principii si care au fost formulate de I. Newton:

1. Legea inertiei: Un punct material ramâne în stare de repaus sau de miscare rectilinie uniforma daca asupra lui nu actioneaza nici o forta, adica

$\vec{a} = 0$ când $\vec{F} = 0$.

Prin intermediul impulsului $\vec{p}$ definit ca fiind $\vec{p} = m\vec{v}$, unde m este masa punctului material, legea inertiei poate fi enuntata si în felul urmator: În absenta fortelor exterioare impulsul unui punct material ramâne constant. Aceasta formulare pune în evidenta faptul ca legea inertiei este o lege de conservare a impulsului.

Legea inertiei nu poate fi verificata experimental deoarece nici un corp nu poate fi scos de sub influenta altor corpuri, dar este verificata prin consecintele sale.

Proprietatea corpurilor de a-si mentine starea de repaus sau de miscare rectilinie uniforma în lipsa actiunilor exterioare, sau de a se opune actiunilor exterioare care tind sa-i schimbe starea de miscare, poarta numele de inertie.

2. Legea variatiei impulsului sau legea fortei este principiul de manifestare a actiunii reprezentând un principiu fundamental care defineste forta ca fiind proportionala cu viteza de variatie a impulsului:

$$\vec{F} = \frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\left(m\vec{v}\right)}{\mathrm{d}t} = m\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = m\vec{a}. \qquad (1.10)$$

Relatia (1.10) este adevarata numai daca miscarea punctului material se face cu viteza mica în raport cu viteza luminii. Tinând cont de (1.8), relatia (1.10) poate fi scrisa sub forma

$$\vec{F} = m\frac{\mathrm{d}^2\vec{r}}{\mathrm{d}t^2} \qquad (1.11)$$

care reprezinta ecuatia de miscare a punctului material, deoarece prin integrarea ei succesiva se obtin legile de variatie a vitezei si a vectorului de pozitie în functie de timp.

3. Legea actiunilor reciproce afirma ca întotdeauna fiecarei actiuni i se opune o reactiune egala în modul si de sens contrar $\vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21}$.

Aceasta lege pune în evidenta faptul ca fortele se exercita ca perechi, cele doua forte, actiunea si reactiunea, actioneaza simultan la corpuri diferite si au directia în lungul dreptei care uneste cele doua corpuri.

4. Legea independentei actiunii fortelor (legea superpozitiei fortei) afirma ca diferitele forte la care este supus un punct material actioneaza independent unele de altele. Conform acestui principiu actiunea simultana a mai multor forte asupra unui punct material poate fi înlocuita prin rezultanta lor si invers o forta poate fi descompusa în componente si actiunea lor este echivalenta cu actiunea fortei rezultante.

1.1.2.2. Teoremele generale ale dinamicii punctului material

Teoremele generale ale dinamicii punctului material sunt consecinte ale principiilor dinamicii. Aceste teoreme, cum sunt teoremele impulsului si a momentului cinetic, rezulta din legea fundamentala (1.10). Pentru analizarea acestor teoreme consideram un punct material de masa m asupra caruia actioneaza o forta F.

a) Teorema impulsului

Relatia (1.10), $\vec{F} = \frac{\mathrm{d}\left(m\vec{v}\right)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t}$, pune în evidenta faptul ca derivata impulsului în raport cu timpul reprezinta forta totala care actioneaza asupra punctului material. Daca forta care actioneaza asupra punctului material este nula ($\vec{F} = \mathbf{0}$) din (1.10) rezulta

$$\frac{\mathrm{d}\vec{p}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{0} \qquad (1.12)$$

care este echivalenta cu

$$\vec{p}\left(t_1\right) = \vec{p}\left(t_2\right) \qquad (1.13)$$

si care arata ca **impulsul se conserva**. Relatiile (1.12) si (1.13) reprezinta legea de conservare a impulsului.

b) Momentul cinetic. Teorema de conservare a momentului cinetic. **Momentul cinetic** al unui punct material în miscare în raport cu un punct fix O este marimea fizica vectoriala:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \qquad (1.14)$$

unde $\vec{r}$ este vectorul de pozitie al punctului material si $\vec{p}$ impulsul acestuia (fig. 1.3). Daca asupra punctului material actioneaza o forta $\vec{F}$, se defineste **momentul fortei** în raport cu punctul O ca fiind:

$$\vec{?} = \vec{r} \times \vec{F} \qquad (1.15)$$

Vectorii $\vec{L}$ si $\vec{?}$ sunt vectori axiali si depind de alegerea punctului O.

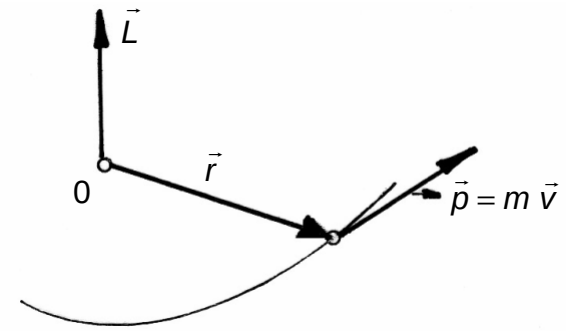


Fig. 1.3.

Derivând relatia (1.14) în raport cu timpul se obtine:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{d(\vec{r} \times \vec{p})}{dt} = \frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} + \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{r} \times \vec{F} \qquad (1.16)$$

deoarece $\frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p} = 0$ (produs vectorial a doi vectori coliniari).

Din (1.16) rezulta ca:

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \vec{?}\,, \qquad (1.17)$$

care arata ca **viteza de variatie a momentului cinetic în raport cu un punct fix este egala cu momentul fortei** care produce miscarea în raport cu acel punct.

Daca momentul $\vec{?}$ **este nul** (când forta $\vec{F} = 0$ sau când forta $\vec{F}$ este o forta centrala) din (1.17) rezulta

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \mathbf{0} \qquad (1.18)$$

sau

$$\vec{L}(t_1) = \vec{L}(t_2) \qquad (1.19)$$

care arata ca **momentul cinetic ramâne constant** în timp, sau momentul cinetic se conserva.

c) Lucrul mecanic. Energie. Conservarea energiei

Daca în intervalul de timp dt forta $\vec{F}$ care actioneaza asupra punctului material produce deplasarea d$\vec{r}$ se defineste **lucrul mecanic efectuat ca fiind produsul scalar**:

$$d\,\boldsymbol{W} = \boldsymbol{\vec{F}}\,\mathbf{d}\vec{\boldsymbol{r}}\ . \qquad (1.20)$$

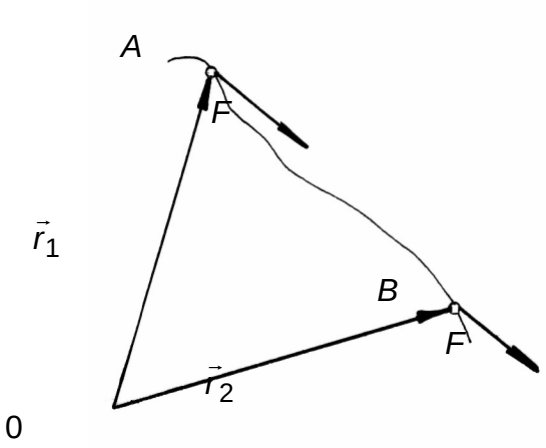


Fig. 1.4.

În relatia (1.20) s-a folosit simbolul d pentru a arata ca în general lucrul mecanic este dependent de forma drumului parcurs, deci lucrul mecanic nu este o diferentiala totala a unei functii care depinde de pozitia particulei.Lucrul mecanic efectuat între punctele A si B corespunzator momentelor t_1 si t_2 (fig. 1.4) este

$$\boldsymbol{W} = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \boldsymbol{\vec{F}}\,\mathbf{d}\vec{\boldsymbol{r}} \qquad (1.21)$$

Tinând cont de relatia (1.4) $\mathrm{d}\vec{r} = \vec{v}\,\mathrm{d}t$, (1.21) devine:

$$W = \int_{t_1}^{t_2} \vec{F}\vec{v}\,\mathrm{d}t = \int_{t_1}^{t_2} \left(F_x\,\vec{1}_x + F_y\,\vec{1}_y + F_z\,\vec{1}_z\right)\left(\mathrm{v}_x\,\vec{1}_x + \mathrm{v}_y\,\vec{1}_y + \mathrm{v}_z\,\vec{1}_z\right)\mathrm{d}t =$$

$$= \int_{t_1}^{t_2} \left(\mathrm{F}_x v_x + \mathrm{F}_y v_y + \mathrm{F}_y v_y\right)\mathrm{d}t \qquad (1.22)$$

unde F_x, F_y, F_z sunt componentele fortei $\vec{F}$ în lungul axelor sistemului de coordonate cartezian ales.

Lucrul mecanic poate fi exprimat si sub forma:

$$W = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \vec{F}\,\mathrm{d}\vec{r} = \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \left(F_x\,\vec{1}_x + F_y\,\vec{1}_y + F_z\,\vec{1}_z\right)\left(\mathrm{d}x\,\vec{1}_x + \mathrm{d}y\,\vec{1}_y + \mathrm{d}z\,\vec{1}_z\right) =$$

$$= \int_{x_1}^{x_2} F_x\,\mathrm{d}x + \int_{y_1}^{y_2} F_y\,\mathrm{d}y + \int_{z_1}^{z_2} F_z\,\mathrm{d}z\ . \qquad (1.23)$$

Lucrul mecanic corespunzator unitatii de timp se numeste **putere** si este definit de relatia:

$$\boldsymbol{P} = \frac{d\,\boldsymbol{W}}{\mathbf{d}\boldsymbol{t}} \qquad (1.24)$$

care cu relatiile (1.20) si (1.4) devine:

$$P = \frac{\vec{F}\,\mathrm{d}\vec{r}}{\mathrm{d}t} = \vec{F}\cdot\vec{v}\ . \qquad (1.25)$$

Daca în relatia de definitie (1.20) se înlocuieste forta cu relatia (1.10) se obtine:

$$d\,W = \vec{F}\cdot\mathrm{d}\vec{r} = \frac{\mathrm{d}\left(m\vec{v}\right)}{\mathrm{d}t}\vec{v}\,\mathrm{d}t = \vec{v}\,\mathrm{d}\left(m\vec{v}\right) = m\,\vec{v}\,\mathrm{d}\vec{v}\ . \qquad (1.26)$$

La obtinerea relatiei (1.26) s-a tinut cont de faptul ca în mecanica clasica $m = \text{const.}$ Rezultatul din (1.26) poate fi scris si sub forma:

$$dW = d\left(\frac{mv^2}{2}\right) = dT \qquad (1.27)$$

unde s-a notat $T = \frac{mv^2}{2}$ si se numeste **energie cinetica** a punctului material.

Cu relatia (1.27), lucrul mecanic efectuat între punctele A si B (fig. 1.4) devine:

$$W = \int_A^B dT = T_B - T_A = \frac{mv_2^2}{2} - \frac{mv_1^2}{2}. \qquad (1.28)$$

Relatia (1.28) reprezinta continutul **teoremei energiei cinetice care se enunta în felul urmator: variatia energiei cinetice a unui punct material este egala cu lucrul mecanic efectuat** de forta care actioneaza asupra mobilului. Daca rezultanta fortelor care actioneaza asupra punctului material este nula, sau este perpendiculara pe directia deplasarii, din (1.21) rezulta ca lucrul mecanic este egal cu zero si deci **energia cinetica se conserva**.

S-a constatat ca exista forte cum sunt fortele câmpului gravitational sau ale câmpului electrostatic, numite **forte conservative pentru care lucrul mecanic nu depinde de forma drumului parcurs** ci numai de pozitiile initiala si finala (fig. 1.5):

$$W = \int_{C_1} \vec{F}\,d\vec{r} = \int_{C_2} \vec{F}\,d\vec{r}. \qquad (1.29)$$

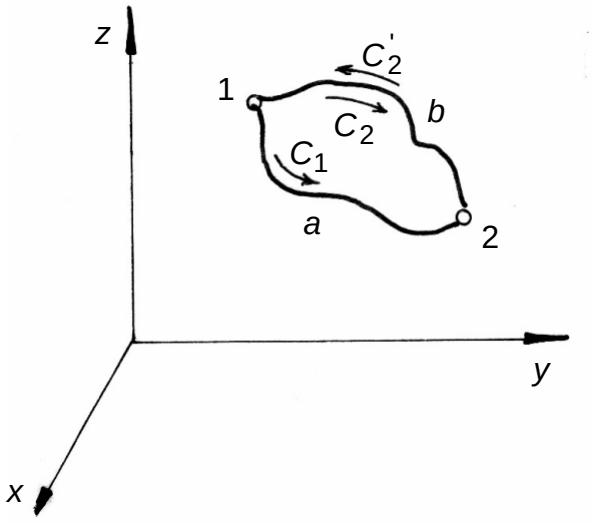


Fig. 1.5.

Aceasta relatie implica pentru conturul C format din curbele C_1 si C_2:

$$\oint_C \vec{F}\,d\vec{r} = \int_{C_1} \vec{F}\,d\vec{r} + \int_{C'_2} \vec{F}\,d\vec{r} = \int_{C_1} \vec{F}\,d\vec{r} - \int_{C_2} \vec{F}\,d\vec{r} = 0. \qquad (1.30)$$

Relatia (1.30) arata ca **lucrul mecanic al fortelor conservative efectuat pe o traiectorie închisa este nul**. Pentru aceste forte exista o **functie scalara** U care depinde de pozitia punctului material, fara sa depinda de timp, numita **potential**, cu ajutorul careia forta poate fi definita prin relatia:

$$\vec{F} = -\text{grad}\,U \qquad (1.31)$$

sau $\vec{F} = -\nabla U$, unde $\nabla = \frac{\partial}{\partial x}\vec{1}_x + \frac{\partial}{\partial y}\vec{1}_y + \frac{\partial}{\partial z}\vec{1}_z$.

Aceasta relatie este echivalenta cu urmatoarele egalitati corespunzator componentelor fortei:

$$F_x = -\frac{\partial U}{\partial x};\quad F_y = -\frac{\partial U}{\partial y};\quad F_z = -\frac{\partial U}{\partial z}. \qquad (1.32)$$

Expresiile (1.32) conduc la relatiile:

$$\frac{\partial F_x}{\partial y} - \frac{\partial F_y}{\partial x} = 0;\quad \frac{\partial F_y}{\partial z} - \frac{\partial F_z}{\partial y} = 0;\quad \frac{\partial F_z}{\partial x} - \frac{\partial F_x}{\partial z} = 0; \qquad (1.33)$$

în stânga carora sunt componentele vectorului $\text{rot}\,\vec{F}$ care îndeplineste conditia:

$$\nabla \times \vec{F} = 0, \qquad (1.34)$$

aceasta reprezentând o alta caracterizare a fortei conservative.

La acest rezultat se putea ajunge si printr-un alt rationament, având ca punct de plecare relatia (1.30) si folosind teorema lui Stokes de transformare a integralei curbilinii în integrala de suprafata, pe suprafata *S* delimitata de conturul *C*:

$$\oint_C \vec{F}\,d\vec{r} = \iint_S \left(\nabla \times \vec{F}\right) d\vec{S} = 0,$$

care conduce la (1.34) si, deoarece rotorul unui gradient este întotdeauna nul, din (1.34) rezulta definitia pentru o forta conservativa data de (1.31).

Deoarece

$$-dU = -\left(\frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial y}dy + \frac{\partial U}{\partial z}dz\right) =$$

$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial x}\vec{1}_x + \frac{\partial U}{\partial y}\vec{1}_y + \frac{\partial U}{\partial z}\vec{1}_z\right)\left(dx\,\vec{1}_x + dy\,\vec{1}_y + dz\,\vec{1}_z\right) =$$

$$= \left(F_x\,\vec{1}_x + F_y\,\vec{1}_y + F_z\,\vec{1}_z\right)\left(dx\,\vec{1}_x + dy\,\vec{1}_y + dz\,\vec{1}_z\right) =$$

$$= F_x\,dx + F_y\,dy + F_z\,dz = dW.$$

Deci

$$dW = \vec{F}\,d\vec{r} = -dU. \qquad (1.35)$$

Din relatia (1.35) rezulta ca lucrul mecanic efectuat între doua puncte este:

$$W = \int_A^B \vec{F}\,d\vec{r} = U_A - U_B, \qquad (1.36)$$

unde U_A si U_B sunt energiile potentiale corespunzatoare punctelor *A*, respectiv *B* si ele sunt determinate pâna la o constanta arbitrara.

Compararea relatiilor (1.27) si (1.35) conduce la

$$dW = dT = -dU$$

sau

$$\frac{\mathbf{d}}{\mathbf{d}t}(\boldsymbol{T}+\boldsymbol{U})=\mathbf{0} \qquad (1.37)$$

care înseamna ca $\boldsymbol{T}+\boldsymbol{U}=\mathbf{const}$, sau

$$T_A+U_A=T_B+U_B=E=\text{const}. \qquad (1.38)$$

Relatia (1.37) sau (1.38) reprezinta **legea conservarii energiei mecanice *E***, evidentiind ca în timpul miscarii **într-un câmp de forte conservativ energia cinetica se transforma în energie potentiala, sau invers, dar energia mecanica ramâne constanta**.

Probleme:

1. O particula cu masa *m* este actionata de o forta $F=F_0\left[1-\left(\frac{t-T}{T}\right)^2\right]$ în intervalul de timp $0 \le t \le 2T$. Sa se calculeze viteza particulei la sfârsitul intervalului.

R: $v=\frac{F_0}{m}\int_0^{2T}\left[1-\left(\frac{t-T}{T}\right)^2\right]dt=\frac{4}{3}\frac{F_0}{m}T$.

2. O forta care actioneaza asupra unei particule materiale variaza dupa legea:

a) $F=F_0\sin wt$, b) $F=F_0\cos wt$.

La momentul t = 0, viteza este v = 0. Cum variaza viteza si pozitia particulei în functie de timp în cele doua cazuri?

R: a) $x=\frac{F_0}{mw}\left(t-\frac{1}{w}\sin wt\right)$; b) $x=\frac{F_0}{mw^2}(1-\cos wt)$.

3. Sa se deduca ecuatia de miscare a unei particule de masa m care se afla în câmpul $U(x)=-Ax^4$ daca energia totala este zero. Se stie ca la $t=0$, $x=x_0$.

R: $x=\frac{x_0}{1-\sqrt{\frac{2A}{m}}x_0t}$.

4. Un corp este ridicat uniform din punctul *A* în punctul B. Sa se arate ca lucrul mecanic necesar ridicarii nu depinde de forma drumului daca coeficientul de frecare μ este constant.

R: $W=mg(h+\mu x)$.

5. O particula de masa m este legata de un fir si se roteste în plan orizontal cu viteza v_0 când lungimea firului este r_0. Ce lucru mecanic se efectueaza când firul este scurtat pâna la lungimea *r* ?

R: $L=\frac{mv_0^2}{2}\left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^2-1\right]$.

1.2. MECANICA FLUIDELOR

1.2.1. CARACTERISTICILE GENERALE ALE FLUIDELOR

Corpurile în cadrul carora se pot produce deplasari ale unor parti fata de alte parti sunt medii continui. Din aceasta categorie fac parte corpurile solide elastice si fluidele.

Fluidele sunt medii continue deformabile care au urmatoarele caracteristici:

a) elementele de masa deplasate ale unui fluid nu se reîntorc la pozitia de echilibru nici în cazul micilor deformatii;

b) orice variatie a formei unei cantitati de fluid se face fara efort si din aceasta cauza fluidele iau forma vasului care le contin. Faptul ca modificarile de forma ale fluidelor sunt datorate unor forte mici demonstreaza ca în masa de fluid nu exista forte de tensiune tangentiala si în orice punct al fluidului presiunea se exercita perpendicular pe orice element de suprafata $\mathrm{d}S$:

$$p = \frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}S}. \qquad (1.39)$$

Când eforturile normale sunt aceleasi în toate directiile, mediul deformabil (fara vâscozitate) este un **fluid ideal** si în aceasta categorie pot fi incluse gazele rarefiate si uneori lichidele în miscare cu viteza foarte mica.

Daca nu pot fi neglijate fortele de frecare dintre doua straturi de fluid în miscare relativa unul fata de altul, deci trebuie luate în consideratie fortele de tensiune tangentiala, fluidul respectiv este un **fluid real sau vâscos**.

Starea unei cantitati de fluid este caracterizata de trei parametri: volumul ocupat de fluid, presiunea exercitata de acesta asupra peretilor recipientului si de temperatura, între ei existând o ecuatie de interdependenta numita ecuatie de stare:

$$f(p,V,T) = 0 \qquad (1.40)$$

si care pentru un gaz ideal este $pV = nRT$, unde n este numarul de moli de gaz, iar R este constanta gazelor perfecte care are valoarea $R = 8,314 \cdot 10^3$ J/kmol K.

Deoarece mediul este continuu, acesti parametri se determina în fiecare punct al fluidului si în orice moment.

Densitatea fluidului într-un punct se considera a fi densitatea fluidului din elementul de volum $\mathrm{d}V$ care include punctul dat $r = \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}V}$, unde $\mathrm{d}m$ este masa de fluid din elementul de volum $\mathrm{d}V$. În general, densitatea fluidului variaza de la punct la punct precum si de la un moment la altul, deci $r = r(x,y,z,t) = r(\vec{r},t)$.

Functia $r(\vec{r},t)$ descrie un câmp de densitati care este un câmp scalar deoarece densitatea este o marime scalara. În cazul lichidelor, practic densitatea poate fi considerata constanta, ele opun rezistenta mare la varierea volumului, deci sunt practic incompresibile, în timp ce gazele sunt fluide compresibile.

Daca fluidul este în miscare, pentru caracterizarea lui este necesara cunoasterea vitezei care poate sa difere de la un punct la altul, deci $\vec{v} = \vec{v}\left(\vec{r}, t\right)$.

1.2.2. STATICA FLUIDELOR

În cadrul staticii fluidelor sunt studiate proprietatile fluidelor în repaus, deci viteza lor $\vec{v} = 0$ si presiunea depinde numai de pozitia punctului considerat. Pentru determinarea presiunii în interiorul unui fluid în repaus consideram un punct *M* având coordonatele (x, y, z) si un element de volum $\mathrm{d}V$ de lichid în jurul lui, a carui masa este $\mathrm{d}m$ (fig. 1.6). Straturile de fluid actioneaza cu forte unele asupra altora. Actiunea restului de fluid asupra elementului cu volumul $\mathrm{d}V$ se manifesta prin fortele $\mathrm{d}F_x^{'}$, $\mathrm{d}F_x^{''}$, $\mathrm{d}F_y^{'}$, $\mathrm{d}F_y^{''}$, $\mathrm{d}F_z^{'}$, $\mathrm{d}F_z^{''}$.

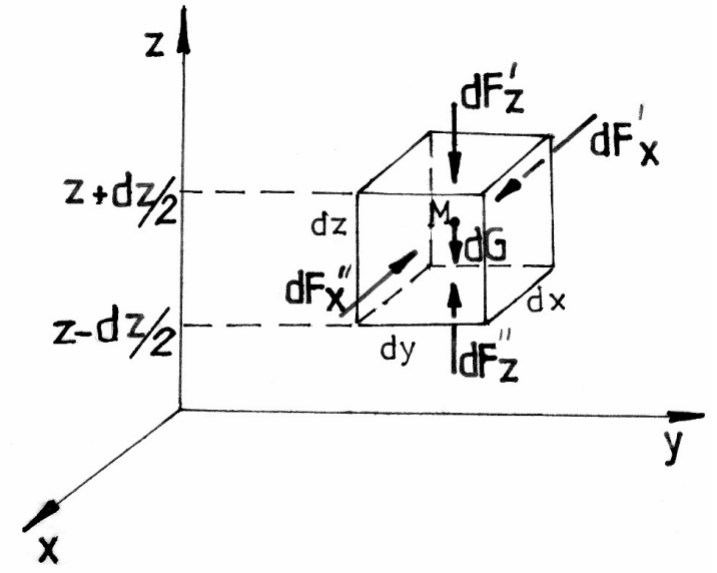


Fig. 1.6.

Pentru fetele pe care actioneaza fortele $\mathrm{d}F_x^{'}$ si $\mathrm{d}F_x^{''}$, se poate scrie:

$$\begin{aligned} \mathrm{d}\vec{F}_x^{'} &= p_1^{'}\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\vec{1}_x \\ \mathrm{d}\vec{F}_x^{'} &= -p_1^{''}\,\mathrm{d}y\,\mathrm{d}z\,\vec{1}_x \end{aligned} \qquad (1.41)$$

unde $p_1^{'}$ si $p_1^{''}$ sunt presiunile medii cu care restul de fluid actioneaza asupra celor doua suprafete ale elementului de fluid considerat, paralele cu planul yOz, fiind egale cu presiunile în punctele centrale dreptunghiurilor care reprezinta aceste suprafete si a caror coordonate pentru $p_1^{'}$ sunt $\left(x - \frac{\mathrm{d}x}{2}, y, z\right)$, iar pentru $p_1^{''}$ sunt $\left(x + \frac{\mathrm{d}x}{2}, y, z\right)$. Valorile acestor presiuni se obtin prin dezvoltare în serie Taylor în vecinatatea punctului (x, y, z), cu neglijarea termenilor de ordin superior care sunt foarte mici

$$p_1^{'} = p(x, y, z) - \frac{\partial p}{\partial x}\,\frac{\mathrm{d}x}{2};$$
$$p_1^{''} = p(x, y, z) + \frac{\partial p}{\partial x}\,\frac{\mathrm{d}x}{2}. \qquad (1.42)$$

Forta rezultanta pe directia axei Ox este

$$\mathrm{d}\vec{F}_x = \mathrm{d}\vec{F}_x^{'} + \mathrm{d}\vec{F}_x^{''} = \left(p_1^{'} - p_1^{''}\right)\mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \vec{1}_x$$

sau având în vedere (1.42)

$$\mathrm{d}\vec{F}_x = -\frac{\partial p}{\partial x}\ \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \vec{1}_x. \qquad (1.43)$$

În mod identic se obtine

$$\mathrm{d}\vec{F}_y = -\frac{\partial p}{\partial y}\ \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \vec{1}_y\ ,$$
$$\mathrm{d}\vec{F}_z = -\frac{\partial p}{\partial z}\ \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z\ \vec{1}_z\ . \qquad (1.44)$$

Forta de suprafata care actioneaza asupra elementului de fluid considerat este:

$$\mathrm{d}\vec{F}_S = \mathrm{d}\vec{F}_x + \mathrm{d}\vec{F}_y + \mathrm{d}\vec{F}_z = -\left(\frac{\partial p}{\partial x}\vec{1}_x + \frac{\partial p}{\partial y}\vec{1}_y + \frac{\partial p}{\partial z}\vec{1}_z\right)\mathrm{d}V$$

sau

$$\mathbf{d}\vec{\boldsymbol{F}}_{\boldsymbol{S}} = -\,\tilde{\mathrm{N}}\boldsymbol{p}\ \mathbf{d}\boldsymbol{V}\ , \qquad (1.45)$$

unde s-a notat $\mathrm{d}V = \mathrm{d}x\ \mathrm{d}y\ \mathrm{d}z$.

Forta de volum este greutatea elementului de fluid

$$\mathrm{d}\vec{F}_V = r\,\vec{g}\,\mathrm{d}V\ . \qquad (1.46)$$

Echilibrul fluidului din elementul de fluid considerat impune ca forta rezultanta care actioneaza asupra lui sa fie nula, $\mathrm{d}\vec{F}_S + \mathrm{d}\vec{F}_V = 0$, care conduce la:

$$\frac{\mathbf{1}}{r}\tilde{\mathrm{N}}\boldsymbol{p} = \vec{\boldsymbol{g}}\ . \qquad (1.47)$$

Expresia obtinuta reprezinta **legea fundamentala a staticii fluidelor** pentru cazul în care fortele de volum care actioneaza asupra elementului de fluid sunt determinate numai de câmpul gravitational.

Relatia (1.47) se poate scrie si sub forma:

$$\mathrm{grad}\,p = r\,\vec{g} = r\,\frac{\mathrm{d}\vec{F}}{\mathrm{d}m} = \frac{\mathrm{d}\vec{F}}{\mathrm{d}V}\ , \qquad (1.48)$$

care arata ca gradientul presiunii este egal cu forta corespunzatoare unitatii de volum.

În particular pentru un lichid incompresibil, aflat în câmp gravitational si caruia i se ataseaza un sistem de coordonate cu axa Oz verticala, proiectiile ecuatiei (1.47) pe axele sistemului sunt:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0\ ,\ \frac{\partial p}{\partial y} = 0\ \ \text{si}\ \ \frac{\P\boldsymbol{p}}{\P\boldsymbol{z}} = -\,r\,\boldsymbol{g} \qquad (1.49)$$

care prin integrare între coordonatele x_1 si x_2 conduce la

$$\boldsymbol{p_2 - p_1 = \rho g h}, \qquad (1.50)$$

unde $h = x_1 - x_2$ este diferenta de nivel dintre cele doua puncte. Expresia obtinuta (1.50) este o alta forma a legii fundamentale a staticii fluidelor si $\rho g h$, care reprezinta presiunea determinata de greutatea fluidului, poarta numele de **presiune hidrostatica**.

Daca asupra elementului de fluid considerat actioneaza în afara de greutate si alte forte de volum si $\vec{f}$ este forta de volum rezultanta corespunzatoare unitatii de masa

$$\vec{f} = \frac{\mathrm{d}\vec{F}}{\mathrm{d}m},$$

atunci **legea fundamentala a staticii fluidelor** (1.47) **are forma generala**

$$\vec{\boldsymbol{f}} = \frac{\mathbf{1}}{\rho}\tilde{\mathrm{N}}\boldsymbol{p}. \qquad (1.51)$$

Notând cu

$$\vec{f} = \frac{\mathrm{d}\vec{F}}{\mathrm{d}m} = -\operatorname{grad} U \qquad (1.52)$$

forta corespunzatoare unitatii de masa care asa cum arata relatia (1.52) deriva dintr-un potential, din (1.48) se obtine:

$$\operatorname{grad} p + \rho \operatorname{grad} U = 0 \qquad (1.53)$$

care, daca lichidul este incompresibil, este echivalenta cu

$$p + \rho U = \text{const.} \qquad (1.54)$$

relatie care arata ca suprafetele de egala presiune sunt suprafete echipotentiale.

În cazul fluidelor compresibile densitatea nu este constanta, ea variaza în functie de presiunea fluidului.

Daca fluidul considerat este un gaz ideal, starea lui este descrisa de ecuatia

$$pV = \frac{m}{\mu} RT, \qquad (1.55)$$

unde m este masa gazului, iar μ masa sa molara. Din aceasta expresie se obtine pentru densitate:

$$\rho = \frac{p\mu}{RT}, \qquad (1.56)$$

care arata ca în conditii izoterme (T = const.), densitatea este dependenta de presiunea gazului. Introducând aceasta expresie în (1.49) si integrând $\int_{p_0}^{p} \frac{\mathrm{d}p}{p} = -\frac{\mu g}{RT} \int_0^z \mathrm{d}z$, se obtine

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{\mu g}{RT} z} \qquad (1.57)$$

care cu

$r_0 = \frac{p_0 m}{RT}$ devine $\boldsymbol{p = p_0 e^{-\frac{r_0}{p_0} gz}}$, (1.58)

care reprezinta **ecuatia barometrica** si care arata ca presiunea fluidelor compresibile aflate în câmp gravitational scade exponential cu cresterea înaltimii fluidului.

Problema:

Un gaz ideal având masa molara m este situat într-un câmp gravitational uniform unde acceleratia caderii libere este *g*. Determinati presiunea gazului în functie de înaltimea z daca $p = p_0$ la $z = 0$ si temperatura variaza cu înaltimea dupa: a) $T = T_0(1 - az)$, b) $T = T_0(1 + az)$, unde *a* este o constanta pozitiva.

R: a) $p = p_0(1 - az)^{\frac{mg}{RT_0 a}}$; b) $p = \frac{p_0}{(1 + az)^{\frac{mg}{RT_0 a}}}$.

1.2.3. DINAMICA FLUIDELOR

Dinamica fluidelor studiaza miscarea fluidelor care poate fi determinata daca se cunoaste viteza si densitatea fluidului în orice punct si în orice moment.

Fluidul în miscare formeaza un curent de fluid si fiecare element de fluid descrie o traiectorie care se numeste **linie de curent**. Viteza elementului de fluid este tangenta la linia de curent. Totalitatea liniilor de curent care strabat un contur închis care margineste o arie intersectata de fluidul în miscare formeaza un **tub de curent**. Daca viteza oricarui element de fluid este independenta de timp, **curgerea** fluidului este **stationara** sau **în regim permanent** si este **nestationara** când între viteza si timp exista o relatie de dependenta.

Daca viteza de miscare a fluidului în cazul stationar este mica, liniile de curent nu se intersecteaza, ele ramân în interiorul aceluiasi tub de curent, curgerea fluidului realizându-se în straturi paralele care poarta numele de **curgere laminara**. Când viteza de curgere are valori mari, curgerea devine instabila, dispar liniile de curent deoarece fluidul are o miscare de agitatie dezordonata cu aparitie de vârtejuri si **curgerea fluidului este turbulenta**.

Între marimile care caracterizeaza un fluid în miscare este **debitul volumic** $\boldsymbol{Q_V}$, care reprezinta volumul de lichid care trece în unitatea de timp printr-o suprafata

$$Q_V = \frac{dV}{dt} \quad (1.59)$$

si **debitul masic** $\boldsymbol{Q_m}$, care este masa de fluid care trece în unitatea de timp printr-o suprafata:

$$Q_m = \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}. \tag{1.60}$$

Cu relatia de definitie a densitatii

$$r = \frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}V} \tag{1.61}$$

între debitul de masa si debitul volumic exista o legatura data de

$$\boldsymbol{Q_m} = r\,\boldsymbol{Q_V}. \tag{1.62}$$

1.2.3.1. Ecuatia de continuitate

Ecuatia de continuitate reprezinta legea de conservare a materiei în cazul curgerii unui fluid.

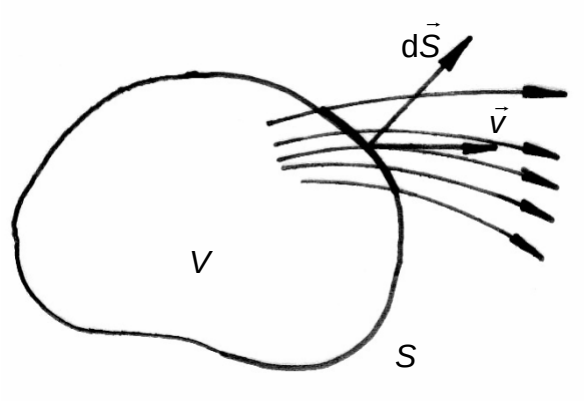


Fig. 1.7.

Pentru stabilirea acestei ecuatii se considera un fluid în miscare având un volum V delimitat de suprafata S a carui masa m este data de:

$$m = \iiint_V r\left(\vec{r},t\right)\mathrm{d}V.$$

Consideram ca prin suprafata $\mathrm{d}S$ (fig. 1.7) curge fluidul micsorând masa de fluid din interiorul volumului V.

Viteza de variatie a cantitatii de fluid este:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{(V)} r\left(\vec{r},t\right)\mathrm{d}V = -\iiint_{(V)} \frac{\partial r\left(\vec{r},t\right)}{\partial t}\mathrm{d}V, \tag{1.63}$$

unde semnul "–" arata ca masa de fluid din interiorul volumului scade. Pe de alta parte, acest debit masic de fluid curge prin suprafata $\mathrm{d}S$ si determina un debit volumic

$$\mathrm{d}Q_V = \frac{\mathrm{d}\vec{S}\,\mathrm{d}\vec{\ell}}{\mathrm{d}t} = \frac{\vec{v}\,\mathrm{d}\vec{S}\,\mathrm{d}t}{\mathrm{d}t} = \vec{v}\,\mathrm{d}\vec{S}. \tag{1.64}$$

Pentru întreaga suprafata S care delimiteaza fluidul, din (1.64) si cu (1.62) scrisa sub forma $\mathrm{d}Q_m = r\,\mathrm{d}Q_V$ se obtine:

$$Q_m = \frac{\partial m}{\partial t} = \oiint_S r\,\mathrm{d}Q_V$$

sau

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \oiint_{(S)} r\,\vec{v}\,\mathrm{d}\vec{S}. \tag{1.65}$$

Egalând (1.63) cu (1.65) rezulta:

$$-\iiint_{(V)} \frac{\partial r}{\partial t}\mathrm{d}V = \oiint_{(S)} r\,\vec{v}\,\mathrm{d}\vec{S}, \tag{1.66}$$

care arata ca scaderea masei de fluid în unitatea de timp din interiorul unui volum *V* care este delimitat de suprafata *S* este egala cu fluxul de masa care iese prin acea suprafata.

Cu teorema lui Gauss, integrala pe suprafata din membrul drept se poate transforma într-o integrala de volum conform relatiei:

$$\oiint_{(S)} r\,\vec{v}\,\mathrm{d}\vec{S} = \iiint_{(V)} \mathrm{div}\left(r\,\vec{v}\right)\mathrm{d}V \qquad (1.67)$$

si cu aceasta relatia (1.66) care reprezinta legea de conservare a masei devine:

$$\iiint_{(V)} \left(\frac{\partial r}{\partial t} + \mathrm{div}\, r\,\vec{v}\right)\mathrm{d}V = 0 \qquad (1.68)$$

sau, fiindca volumul *V* a fost ales arbitrar:

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \mathrm{div}\, r\,\vec{v} = 0\,. \qquad (1.69)$$

Având în vedere ca

$$\vec{j} = r\,\vec{v}$$

se numeste **densitate de curent a fluidului**, ecuatia (1.69) se scrie:

$$\frac{\partial r}{\partial t} + \nabla\vec{j} = 0\,, \qquad (1.70)$$

care este **ecuatia de continuitate**. Aceasta ecuatie este o ecuatie cinematica, cu ea putând fi determinata viteza de curgere a unui fluid. Sa analizam la ce conduce aceasta ecuatie generala în doua cazuri particulare:

a) Curgere stationara. În acest caz densitatea fluidului nu depinde de timp

$$\frac{\partial r}{\partial t} = 0$$

si din ecuatia de continuitate (1.69) rezulta

$$\mathrm{div}\, r\,\vec{v} = 0$$

sau

$$\iiint_{V} \mathrm{div}\, r\,\vec{v}\,\mathrm{d}V = \oiint_{S} r\,\vec{v}\,\mathrm{d}\vec{S} = 0\,. \qquad (1.71)$$

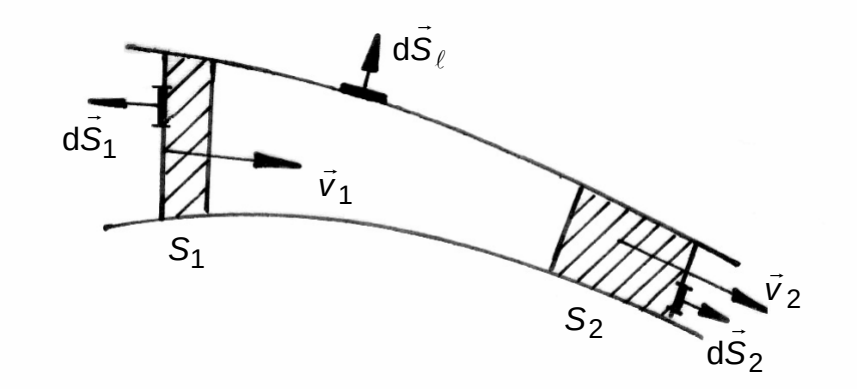


Fig. 1.8.

Consideram ca suprafata S este suprafata unui tub de curent (fig. 1.8) care este cuprinsa între sectiunile S_1 si S_2. Integrala pe suprafata închisa S a tubului de curent poate fi descompusa în trei integrale:

$$\oiint_S \rho \vec{v}\, d\vec{S} = \iint_{S_1} \rho \vec{v}\, d\vec{S} + \iint_{S_2} \rho \vec{v}\, d\vec{S} + \iint_{S_{lat}} \rho \vec{v}\, d\vec{S} = 0 . \qquad (1.72)$$

Pe suprafata laterala a tubului de curent $\vec{v} \cdot d\vec{S} = 0$ (fig. 1.8) deoarece $\vec{v}$ si $d\vec{S}_{lat}$ sunt perpendiculari, iar pentru suprafata S_1, $\vec{v}\, d\vec{S} = -v\, dS$, deoarece $d\vec{S}$ are sens invers sensului de curgere, fiind îndreptat spre exteriorul suprafetei închise.

Din (1.72) rezulta ca debitul masic este:

$$\boldsymbol{Q_m = \iint_{S_1} \rho \vec{v}\, d\vec{S} = \iint_{S_2} \rho \vec{v}\, dS = const.} \qquad (1.73)$$

si are valoare constanta prin orice sectiune a tubului de curent. Daca în cele doua sectiuni S_1 si S_2 densitatile sunt constante si au valorile ρ_1 si ρ_2, din (1.73) rezulta:

$$Q_m = \rho_1 v_1 S_1 = \rho_2 v_2 S_2 = \text{const.} \qquad (1.74)$$

b) Curgerea stationara a unui fluid incompresibil. În acest caz $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ si $\rho = \text{const}$ care impune ca $\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial y} = \frac{\partial \rho}{\partial z} = 0$. Cu aceste conditii, ecuatia de continuitate (1.69) devine:

$$\text{div}\, \vec{v} = 0$$

sau

$$\iiint_V \text{div}\, \vec{v}\, dV = \oiint_S \vec{v}\, d\vec{S} = 0 . \qquad (1.75)$$

Aplicând ca în cazul anterior pentru un tub de curent (fig. 1.8), din (1.75) se obtine debitul volumic

$$Q_V = \iint_{S_1} \vec{v}\, d\vec{S} = \iint_{S_2} \vec{v}\, d\vec{S} = \text{const.} \qquad (1.76)$$

sau daca viteza pe o sectiune este constanta:

$$Q_V = v_1 S_1 = v_2 S_2 = \text{const.} \qquad (1.77)$$

care arata ca în cazul curgerii stationare a unui fluid incompresibil debitul volumic ramâne constant în timpul curgerii.

1.2.3.2. Curgerea fluidelor ideale

În ecuatia de continuitate nu intervin cauzele care produc miscarea fluidului: forte, presiuni, deci urmeaza sa deducem o relatie care sa cuprinda marimile care caracterizeaza un fluid în miscare si care reprezinta ecuatia de miscare a fluidului.

Pentru deducerea ecuatiei de miscare a unui fluid ideal, consideram un element de volum de fluid dV asupra caruia actioneaza o forta de suprafata, conform relatiei (1.45)

$$dF_S = -\nabla p\, dV .$$

Daca asupra fluidului actioneaza si o forta volumica, ea are expresia

$$\mathrm{d}\vec{F}_V = \vec{f}\,\mathrm{d}m = \vec{f}\,r\,\mathrm{d}V\,, \tag{1.78}$$

unde $\vec{f}$ reprezinta forta corespunzatoare unitatii de masa. Cele doua forte din relatiile (1.45) si (1.78) dau o rezultanta care determina aparitia acceleratiei fluidului:

$$\mathrm{d}\vec{F} = \mathrm{d}\vec{F}_S + \mathrm{d}\vec{F}_V = \vec{a}\,\mathrm{d}m$$

sau

$$\mathrm{d}\vec{F}_S + \mathrm{d}\vec{F}_V = \frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}\,r\,\mathrm{d}V\,, \tag{1.79}$$

în care daca se înlocuiesc expresiile lui $\mathrm{d}\vec{F}_S$ si $\mathrm{d}\vec{F}_V$ din (1.45) si (1.78) se obtine

$$\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{r}\mathrm{grad}\ \mathrm{p} + \vec{\mathrm{f}}\,, \tag{1.80}$$

care reprezinta **ecuatia de miscare a lui Euler pentru un fluid ideal** scrisa sub forma vectoriala.

Deoarece viteza de curgere a fluidului depinde de timp si de coordonatele spatiale $\vec{v} = \vec{v}(t,x,y,z)$, derivata ei în raport cu timpul este:

$$\frac{d\vec{v}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \frac{\partial\vec{v}}{\partial x}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial\vec{v}}{\partial y}\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} + \frac{\partial\vec{v}}{\partial z}\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + v_x\frac{\partial\vec{v}}{\partial x} + v_y\frac{\partial\vec{v}}{\partial y} + v_z\frac{\partial\vec{v}}{\partial z} =$$

$$= \frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \left(v_x\frac{\partial}{\partial x} + v_y\frac{\partial}{\partial y} + v_z\frac{\partial}{\partial z}\right)\vec{v} = \frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \left(\vec{v}\,\nabla\right)\vec{v}\,, \tag{1.81}$$

unde $\frac{\partial\vec{v}}{\partial t}$ reprezinta **acceleratia locala**, iar $\left(\vec{v}\,\nabla\right)\vec{v}$ este **acceleratia convectiva** si apare datorita variatiei vitezei pe distanta pe care se deplaseaza fluidul în intervalul de timp considerat. Cu expresia obtinuta pentru $\frac{d\vec{v}}{\partial t}$, ecuatia lui Euler (1.80) devine:

$$\frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \left(\vec{v}\,\nabla\right)\vec{v} = -\frac{1}{r}\nabla p + \vec{f} \tag{1.82}$$

care este echivalenta cu un sistem de trei ecuatii corespunzator celor trei axe de coordonate:

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial v_x}{\partial t} + \frac{\partial v_x}{\partial x}v_x + \frac{\partial v_x}{\partial y}v_y + \frac{\partial v_x}{\partial z}v_z = -\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial x} + f_x\\
&\frac{\partial v_y}{\partial t} + \frac{\partial v_y}{\partial x}v_x + \frac{\partial v_y}{\partial y}v_y + \frac{\partial v_y}{\partial z}v_z = -\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial y} + f_y\\
&\frac{\partial v_z}{\partial t} + \frac{\partial v_z}{\partial x}v_x + \frac{\partial v_z}{\partial y}v_y + \frac{\partial v_z}{\partial z}v_z = -\frac{1}{r}\frac{\partial p}{\partial z} + f_z
\end{aligned} \tag{1.83}$$

Având în vedere identitatea $\vec{v}\times\left(\nabla\times\vec{v}\right) = \frac{1}{2}\nabla\left(v^2\right) - \left(\vec{v}\,\nabla\right)\vec{v}$ rezulta ca ecuatia (1.82) se poate scrie si sub forma

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{1}{2}\nabla\left(v^2\right) + \left(\nabla \times \vec{v}\right) \times \vec{v} = -\frac{1}{r}\nabla p + \vec{f}\,, \qquad (1.84)$$

care este cunoscuta sub numele de **ecuatia lui Hermholtz**.

Daca fluidul perfect curge laminar, adica fara vârtej $\nabla \times \vec{v} = 0$ si daca forta $\vec{f}$ deriva dintr-un potential $\vec{f} = -\nabla U$, unde U este energia potentiala corespunzatoare unitatii de volum, ecuatia (1.84) devine

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \frac{1}{2}\nabla\left(v^2\right) = -\nabla U - \frac{1}{r}\nabla p\,,$$

care se poate scrie sub forma

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \nabla\left(\frac{p}{r} + \frac{v^2}{2} + U\right) = 0\,. \qquad (1.85)$$

Pentru o curgere stationara $\left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = 0\right)$, ecuatia de miscare (1.85) ia forma $\nabla\left(\frac{p}{r} + \frac{v^2}{2} + U\right) = 0$ sau

$$\frac{p}{r} + \frac{v^2}{2} + U = \text{const.} \qquad (1.86)$$

care reprezinta forma generala a **ecuatiei lui Bernoulli** care se aplica pentru orice linie de curent. Daca singura forta care actioneaza asupra fluidului este datorata câmpului gravitational, ecuatia (1.86) ia forma

$$p + \frac{r v^2}{2} + r\,gh = \text{const.} \qquad (1.87)$$

În aceasta ecuatie fiecare termen are dimensiunea unei presiuni, p fiind **presiunea statica**, $\frac{r v^2}{2}$ - **presiunea dinamica**, iar $r\,gh$ - **presiunea hidrostatica**. Astfel ecuatia lui Bernoulli se enunta în felul urmator: în curgerea stationara a unui fluid ideal, incompresibil, aflat în câmp gravitational, suma între presiunea statica, presiunea dinamica si presiunea hidrostatica este constanta în lungul unei linii de curent. Deoarece fiecare termen din ecuatia (1.86) sau (1.87) are dimensiunea unei densitati de energie, ecuatia lui Bernoulli exprima legea conservarii energiei mecanice în curgerea fluidului ideal.

Probleme:

1. Într-un rezervor cilindric de sectiune S_1, se afla un lichid cu densitatea ρ pâna la înaltimea h. Se practica la fundul rezervorului un orificiu de sectiune $S_2 << S_1$. În cât timp se goleste rezervorul?

R: $t = \sqrt{\frac{2h\left(S_1^2 - S_2^2\right)}{g S_2^2}}$.

2. Sa se determine forma suprafetei unui fluid incompresibil aflat în câmp gravitational într-un cilindru care se roteste în jurul axei sale cu viteza unghiulara ω constanta.

R: $z = \frac{w^2}{2g}\left(x^2 + y^2\right)$.

1.2.3.3. Curgerea fluidelor vâscoase

La studiul curgerii fluidelor ideale nu am luat în consideratie forta tangentiala de frecare care ia nastere între doua straturi de fluid real care aluneca unul peste altul si care are expresia data de legea lui Newton

$$F_r = -h\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}S \qquad (1.88)$$

fiind proportionala cu gradientul de viteza existent între diferitele straturi de fluid, deci în directie perpendiculara pe directia de miscare si cu suprafata S de contact între doua straturi vecine. Semnul "–" arata ca forta de frecare este îndreptata în sens contrar sensului de curgere a fluidului. În expresia fortei de frecare (1.88) factorul de proportionalitate h se numeste coeficient de vâscozitate dinamica a carui valoare este dependenta de natura fluidului si de temperatura, fiind cuprins într-un interval larg de valori.

În stabilirea ecuatiei de miscare a unui fluid vâscos trebuie luata în considerare si aceasta forta de frecare interna data de (1.88) care se opune miscarii fluidului, astfel încât pentru un element de fluid cu volumul $\mathrm{d}V$, ecuatia de miscare (1.79) devine:

$$\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t}\,r\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}\vec{F}_S + \mathrm{d}\vec{F}_V - \mathrm{d}\vec{F}_r\,, \qquad (1.89)$$

care pentru unitatea de masa de fluid este

$$\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{r}\mathrm{grad}\,p + \vec{f} - \vec{f}_r\,, \qquad (1.90)$$

unde $\vec{f}_r$ este forta de frecare interna corespunzatoare unitatii de masa.

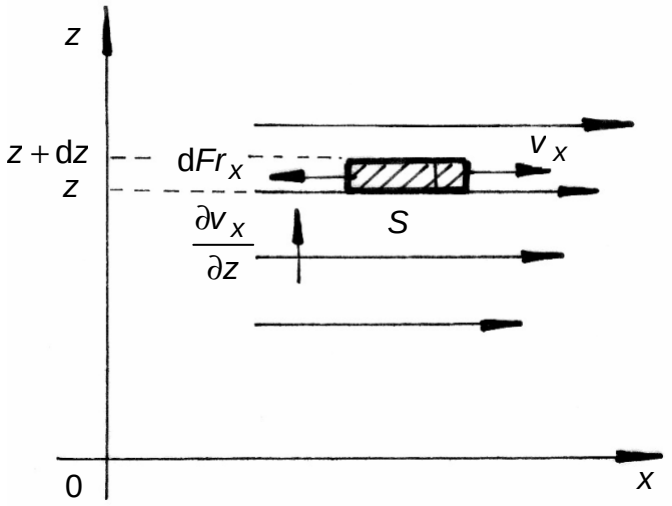


Fig. 1.9.

Pentru deducerea expresiei lui $\vec{f}_r$ se considera un fluid real care se misca pe directia axei *x* sub forma unor paturi subtiri de fluid care se freaca între ele (fig. 1.9). Din acest fluid se ia un element cu volumul $\mathrm{d}V$ care are suprafata de contact cu straturile vecine S si latimea $\mathrm{d}z$. Asupra acestui element de fluid actioneaza forta de frecare $\mathrm{d}F'_{rx}$ la nivelul z unde viteza lichidului este $v_x(z)$ si forta $\mathrm{d}F''_{rx}$ pentru coordonata $(z+\mathrm{d}z)$ unde viteza este $v_x(z+\mathrm{d}z)=v_x(z)+\frac{\partial v_x}{\partial z}\mathrm{d}z$, deci cu (1.88)

$$\mathrm{d}F'_{rx} = -h\frac{\mathrm{d}v_x(z)}{\mathrm{d}z}S$$

si

$$\mathrm{d}F'_{rx} = -h\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left[v_x(z)+\frac{\partial v_x}{\partial z}\right]S.$$

Forta rezultanta care actioneaza asupra elementului de fluid este

$$\mathrm{d}F_{rx} = \mathrm{d}F''_{rx} - \mathrm{d}F'_{rx} = -h\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\left(\frac{\mathrm{d}v_x}{\mathrm{d}z}\right)\mathrm{d}z\,S$$

sau $$\mathrm{d}F_{rx} = -h\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}\mathrm{d}V. \qquad (1.91)$$

Deci $$\mathrm{f}_{r_x} = \frac{\mathrm{d}F_{rx}}{\mathrm{d}m} = \frac{\mathrm{d}F_{rx}}{r\,\mathrm{d}V} = -\frac{h}{r}\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}. \qquad (1.92)$$

Daca gradientul de viteza nu are directia axei Ox, ci o directie arbitrara, miscarea efectuându-se pe directia Ox:

$$\mathrm{f}_{r_x} = -\frac{h}{r}\left(\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}\right) = -\frac{h}{r}\nabla^2 v_x. \qquad (1.93)$$

Pentru o miscare a fluidului pe o directie arbitrara, în afara componentei f_{r_x} pe directia axei Ox, exista componente ale fortei de frecare si corespunzator directiilor *y* si *z*, care în analogie cu (1.93) au expresiile

$$\mathrm{f}_{r_y} = -\frac{h}{r}\nabla^2 v_y, \qquad (1.94)$$

$$\mathrm{f}_{r_z} = -\frac{h}{r}\nabla^2 v_z. \qquad (1.95)$$

Forta de frecare globala care actioneaza asupra elementului de fluid se obtine prin reunirea celor trei componente

$$\vec{\mathbf{f}}_{\mathbf{r}} = -\frac{h}{r}\tilde{\mathrm{N}}^{\mathbf{2}}\vec{\boldsymbol{v}} = -\frac{h}{r}\mathrm{D}\vec{\boldsymbol{v}}. \qquad (1.96)$$

Introducând aceasta expresie în ecuatia (1.90) se obtine:

$$\frac{\P\vec{\boldsymbol{v}}}{\P\boldsymbol{t}} + \left(\vec{\boldsymbol{v}}\tilde{\mathrm{N}}\right)\vec{\boldsymbol{v}} = -\frac{\mathbf{1}}{r}\left(\tilde{\mathrm{N}}\boldsymbol{p} - h\,\mathrm{D}\vec{\boldsymbol{v}}\right) + \vec{\boldsymbol{f}}, \qquad (1.97)$$

care este **ecuatia de miscare a unui fluid real**, cunoscuta sub denumirea de **ecuatia Navier – Stokes**.

Problema:

Sa se stabileasca distributia vitezelor liniilor de curent în cazul curgerii laminare pentru un fluid care curge: a) între doua placi plane, aflate la distanta 2h una de alta; b) printr-un tub cilindric de raza R.

R : a) $v = \frac{1}{2h}\frac{dp}{dx}\left(y^2 - h^2\right)$; b) $v = \frac{1}{2h}\frac{dp}{dx}\int_R^r r\,dr = \frac{1}{4h}\frac{dp}{dx}\left(r^2 - R^2\right)$.

1.2.3.4. Curgerea fluidelor vâscoase prin conducte

Ecuatia de miscare Navier – Stokes poate fi aplicata la curgerea stationara a unui fluid vâscos, aflat în câmp gravitational, printr-o conducta cilindrica orizontala de lungime ℓ si raza R. În aceste conditii $\frac{d\vec{v}}{dt} = 0$ deoarece curgerea este stationara si $\vec{f} = 0$, fiindca greutatea fluidului nu influenteaza miscarea orizontala a acestuia, deci ecuatia de miscare (1.97) devine:

$$\nabla p - h\,\Delta\vec{v} = 0. \qquad (1.98)$$

Presupunem ca în conducta orizontala curgerea are loc datorita diferentei de presiune dintre capetele conductei si în conditii de stationaritate gradientul presiunii din (1.98) poate fi înlocuit prin

$$\nabla p = \frac{p_2 - p_1}{\ell}. \qquad (1.99)$$

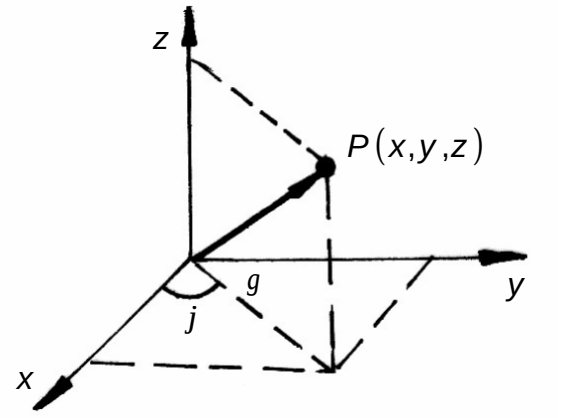


Fig. 1.10.

Data fiind simetria cilindrica a miscarii, este convenabil sa se treaca de la coordonatele carteziene x, y, z la coordonatele cilindrice r, j, z (fig. 1.10) între care exista urmatoarele legi de transformare

$$r = \sqrt{x^2 + y^2},\ j = \operatorname{arc\,tg}\frac{y}{x},$$

$$z = z;$$

respectiv

$$x = r\cos j,\ y = r\sin j,$$

$$z = z.$$

În coordonate cilindrice laplaceianul vitezei are expresia:

$$\Delta\vec{v} = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial x}\left(r\frac{\partial^2\vec{v}}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2\vec{v}}{\partial j^2} + \frac{\partial^2\vec{v}}{\partial z^2}. \qquad (1.100)$$

Deoarece viteza de curgere a fluidului variaza numai în lungul razei conductei, din expresia lui $\Delta\vec{v}$ ramâne numai primul termen si ecuatia (1.98) devine:

$$h\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}\right)=\frac{p_2-p_1}{\ell}, \tag{1.101}$$

care poate fi scrisa sub forma $\mathrm{d}\left(r\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}\right)=\frac{p_2-p_1}{h\ell}r\,\mathrm{d}r$, care prin integrare conduce la

$$r\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}=\frac{p_2-p_1}{h\ell}\frac{r^2}{2}+C_1, \tag{1.102}$$

unde $C_1=0$ deoarece pentru $r=0$ (pe axa conductei) (fig. 1.11), viteza fluidului este maxima, deci $\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}r}=0$. Ecuatia (1.102) poate fi scrisa sub forma:

$$\mathrm{d}v=\frac{p_2-p_1}{2h\ell}r\,\mathrm{d}r \tag{1.103}$$

care prin integrare devine:

$$\int_0^v \mathrm{d}v=\frac{p_2-p_1}{2h\ell}\int_R^r r\,\mathrm{d}r\,. \tag{1.104}$$

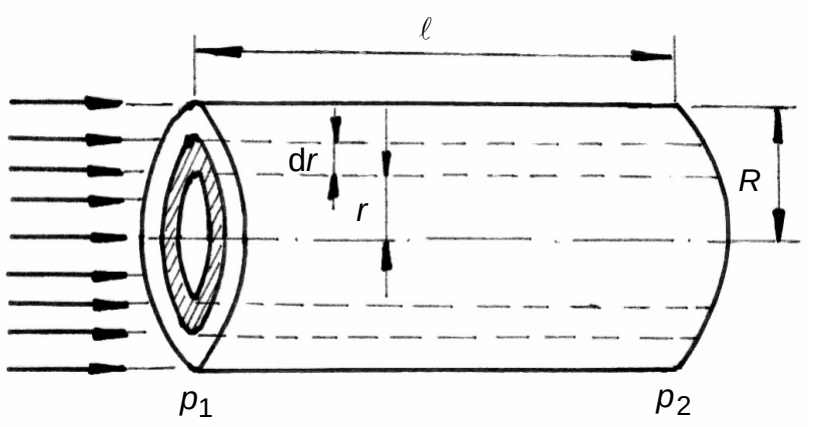


Fig. 1.11.

Limitele de integrare ale primei integrale sunt determinate de valorile vitezei la diferite distante fata de axa conductei, astfel când raza este *r*, viteza este *v*, iar la peretele conductei când $r=R$, viteza este nula. Din (1.104) se obtine

$$v=\frac{p_2-p_1}{4h\ell}\left(r^2-R^2\right). \tag{1.105}$$

Cunoasterea legii de variatie a vitezei permite determinarea debitului volumic al fluidului care curge prin conducta, care pentru o arie $\mathrm{d}S$ este:

$$\mathrm{d}Q_V=v\,\mathrm{d}S\,. \tag{1.106}$$

Consideram o patura de fluid care are grosimea $\mathrm{d}r$ cuprinsa între r si $r+\mathrm{d}r$ si a carui suprafata transversala este

$$\mathrm{d}S=2p\,r\,\mathrm{d}r\,, \tag{1.107}$$

deci debitul volumic prin aceasta suprafata este:

$$dQ_V = \frac{(p_2 - p_1)p}{2h\ell} r\left(r^2 - R^2\right)dr . \qquad (1.108)$$

Debitul total al fluidului prin conducta este

$$\boldsymbol{Q_V = \frac{p\left(p_2 - p_1\right)}{2h\ell}\int_0^R r\left(r^2 - R^2\right)dr = \frac{p\left(p_2 - p_1\right)}{8h\ell}R^4} \qquad (1.109)$$

Relatia (1.109) este **relatia Hagen – Poiseuille** si ea arata ca în cazul unei curgeri laminare a unui fluid real printr-o conducta orizontala, debitul volumic al fluidului este proportional cu puterea a patra a razei conductei si invers proportional cu lungimea ei.

Caracterizarea regimului de curgere laminar sau turbulent prin conducta se face cu ajutorul numarului adimensional al lui Reynolds

$$R_e = \frac{2rRv}{h}. \qquad (1.110)$$

Astfel, daca $R_e < 2300$ curgerea este laminara si este turbulenta daca $R_e > 2300$.

Problema:

Un tub de lungime ℓ si raza R este traversat de un fluid în miscare stationara. Densitatea fluidului este r, iar coeficientul de vâscozitate dinamica h. Viteza de curgere este data în functie de distanta r fata de axa tubului prin legea $v = v_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)$. Sa se determine: a) volumul fluidului care traverseaza sectiunea tubului în unitatea de timp; b) diferenta de presiune dintre extremitatile tubului; c) energia cinetica a fluidului continut în volumul tubului; d) forta de frecare exercitata de fluid asupra tubului.

R: a) $Q = \int_0^R 2\pi v_0\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)r\,dr = \frac{\pi v_0 R^2}{2}$;

b) $\Delta p = \frac{4h\ell v_0}{R^2}$;

c) $T = \frac{1}{2}\int v^2 dm = \frac{{v_0}^2}{2}\cdot 2\pi r\ell\int_0^R\left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right)^2 r\,dr = \frac{\pi r\ell {v_0}^2 R^2}{6}$;

d) $F = 4\pi h v_0 \ell$.

II. OSCILATII SI UNDE ELASTICE

Oscilatii elastice

Orice miscare în care se face o transformare periodica sau pseudoperiodica a unei forme de energie în alta forma de energie poarta numele de oscilatie. În functie de formele de energie, oscilatiile se clasifica în oscilatii elastice în care se transforma energia cinetica în energie potentiala si invers, oscilatii electromagnetice la care tipurile de energie care participa sunt energia electrica si energia magnetica, oscilatii electromecanice care apar datorita transformarilor energiei cinetice si a energiei electrice sau magnetice.

În cele ce urmeaza vom studia oscilatiile elastice. Oscilatia unui sistem izolat declansata printr-un impuls initial, care are frecventa constanta se numeste oscilatie libera sau oscilatie proprie, iar frecventa miscarii oscilatorii poarta numele de frecventa proprie. Daca marimile care caracterizeaza miscarea oscilatorie cum sunt masa, constantele elastice, coeficientii de proportionalitate între fortele de frecare si viteze, ramân constante în timp, oscilatia este liniara, oscilatia fiind neliniara daca aceste marimi au o dependenta de timp. Oscilatiile sunt nedisipative când transformarea unei forme de energie în alta forma de energie se face fara micsorarea energiei totale a sistemului oscilant. Se numesc disipative oscilatiile în care se produce o micsorare a energiei sistemului printr-un transfer de caldura care se face catre mediu. Oscilatiile proprii nedisipative sunt oscilatii neamortizate, spre deosebire de oscilatiile proprii disipative care sunt oscilatii amortizate. La un sistem oscilant neizolat, energia acestuia poate sa scada si oscilatia se amortizeaza sau daca primeste energie din exterior oscilatiile sunt fortate (oscilatii întretinute).

Variatia în timp a marimilor caracteristice determina clasificarea oscilatiilor în oscilatii periodice când aceste variatii sunt periodice si oscilatii pseudoperiodice când aceste marimi sunt un produs între doua functii din care una este periodica iar cealalta neperiodica.

2.1. MISCAREA OSCILATORIE ARMONICA

Miscarea oscilatorie armonica reprezinta un tip de miscare pe care un sistem mecanic o face în jurul unei pozitii de echilibru. Printr-o alegere convenabila a sistemului de referinta se poate considera ca miscarea este unidimensionala, în lungul axei Ox. Starea de echilibru poate fi usor determinata daca se cunoaste energia potentiala a sistemului deoarece ea corespunde pozitiei în care $\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}=0$, adica energia potentiala este minima. Pentru stabilirea fortei sub actiunea careia se produce miscarea, pe care conform cu (1.31) o consideram ca deriva din energia potentiala

$$\vec{F}=-\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\,\vec{1}_x \qquad (2.1)$$

este necesara cunoasterea energiei potentiale. Presupunem ca pozitia de echilibru corespunde coordonatei x_0, astfel ca pentru deplasari $(x - x_0)$ mici, expresia energiei potentiale corespunzatoare pozitiei x poate fi dezvoltata într-o serie Taylor cu limitare la primii termeni:

$$U(x) = U(x_0) + \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x}\right)_{x=x_0} (x - x_0) + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x=x_0} (x - x_0)^2 + \ldots \quad (2.2)$$

Din conditia impusa starii de echilibru, rezulta ca al doilea termen din dezvoltare este nul. Daca alegem conventional $x_0 = 0$ si $U(x_0) = 0$, expresia (2.2) devine:

$$U(x) \simeq \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x=0} x^2 . \quad (2.3)$$

Se noteaza

$$k = \left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}x^2}\right)_{x=0} \quad (2.4)$$

care poarta numele de constanta elastica si relatia (2.3) ia forma

$$U(x) = \frac{1}{2} k x^2 \quad (2.5)$$

si cu (2.1) expresia fortei care actioneaza asupra sistemului mecanic este

$$F = -\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}x} = -k x . \quad (2.6)$$

Aceasta forta este o forta elastica fiind îndreptata spre pozitia de echilibru si are intensitatea proportionala cu deplasarea. Din (2.4) se vede ca *k* caracterizeaza câmpul de forte si este dependenta de natura mediului. Daca se reduce sistemul mecanic la un punct material cu masa *m*, din (2.6), ecuatia de miscare a acestuia este

$$m\ddot{x} + k x = 0 \quad (2.7)$$

care cu notatia

$$\frac{k}{m} = w_0^2 \quad (2.8)$$

devine

$$\ddot{x} + w_0^2 x = 0 . \quad (2.9)$$

Aceasta este o ecuatie diferentiala liniara si omogena de ordinul al doilea si a carei solutie este de forma:

$$x = C e^{g t} \quad (2.10)$$

care introdusa în ecuatia diferentiala (2.9) determina ecuatia caracteristica pentru g:

$$g^2 + w_0^2 = 0 , \quad (2.11)$$

de unde

$$g = \pm i w_0 \quad (2.12)$$

unde $i = \sqrt{-1}$. Înlocuind (2.12) în (2.10) se obtine solutia generala care este

$$x = C_1^{'} e^{i w_0 t} + C_2^{'} e^{-i w_0 t}, \qquad (2.13)$$

în care $C_1^{'}$ si $C_2^{'}$ sunt doua constante (cantitati complexe) care se determina din conditiile initiale, fiind de forma

$$C_1^{'} = C_1 e^{i j} \quad \text{si} \quad C_2^{'} = C_2 e^{-i j} \qquad (2.14)$$

si care poarta numele de amplitudini complexe.

Cu (2.14) solutia (2.13) este:

$$\boldsymbol{x = C_1 e^{i(w_0 t + j)} + C_2 e^{-i(w_0 t + j)}} \qquad (2.15)$$

care cu transformarile Euler devine

$$x = (C_1 + C_2)\cos(w_0 t + j) + i(C_1 - C_2)\sin(w_0 t + j). \qquad (2.16)$$

Din solutie, semnificatie fizica are numai partea reala, deci

$$\boldsymbol{x = A\cos(w_0 t + j)} \qquad (2.17)$$

unde s-a notat $A = C_1 + C_2$.

Miscarea exprimata prin relatia (2.17) este o miscare oscilatorie armonica. În expresia ei, ***x*** **reprezinta elongatia**, ***A*** **este amplitudinea miscarii** fiind valoarea maxima a elongatiei, $f = (w_0 t + j)$ **- faza miscarii** si j este **faza initiala a miscarii**. Aceasta **miscare este periodica** deoarece elongatia are valori identice în momente separate între ele prin intervalul ***T*** numit **perioada oscilatiei**:

$$x = A\cos(w_0 t + j) = A\cos[w_0 (t + T) + j] = ... = A\cos[w_0 (t + nT) + j]$$

Din aceasta relatie se vede ca

$$\boldsymbol{T = \frac{2p}{w_0} = 2p\sqrt{\frac{m}{k}}}. \qquad (2.18)$$

Numarul de perioade cuprinse în unitatea de timp se numeste **frecventa** si se exprima prin:

$$\boldsymbol{n = \frac{1}{T}}. \qquad (2.19)$$

Semnificatia constantei w_0 decurge din:

$$w_0 = \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} \qquad (2.20)$$

fiind numita **frecventa unghiulara proprie** sau **pulsatie proprie** a miscarii si depinde numai de proprietatile intrinseci ale oscilatorului.

În miscarea oscilatorie armonica, viteza este conform cu (1.4) egala cu derivata elongatiei în raport cu timpul:

$$\boldsymbol{v = \frac{dx}{dt} = -Aw_0 \sin(w_0 t + j)} \qquad (2.21)$$

si acceleratia este derivata de ordinul doi a elongatiei în raport cu timpul:

$$\boldsymbol{a = \frac{dv}{dt} = \frac{d^2 x}{dt^2} = -Aw_0^2 \cos(w_0 t + j)}. \qquad (2.22)$$

Energia totala a oscilatorului este:

$$E = T + U = \frac{mv^2}{2} + \frac{kx^2}{2} = \frac{kA^2}{2} = \frac{m\omega_0^2 A}{2}, \qquad (2.23)$$

fiind constanta în orice moment asa cum rezulta din principiul conservarii energiei.

Probleme:

1. Într-un tub în forma de *V* ale carui ramuri fac cu orizontala unghiurile α si b, se afla un lichid cu densitatea r. Lungimea coloanei de lichid este ℓ. Scotând lichidul din echilibru, el va efectua oscilatii de o parte si de alta a pozitiei de echilibru. Sa se calculeze perioada acestor oscilatii. Rezultatul obtinut se va particulariza pentru cazul când ramurile tubului sunt verticale.

R: $T = 2p\sqrt{\frac{\ell}{g(\sin a + \sin b)}}$; $\quad T = 2p\sqrt{\frac{\ell}{2g}}$.

2. Sa se afle legea si perioada de oscilatie a unui pendul matematic de lungime ℓ daca în momentul initial pendulului aflat în pozitia de echilibru i s-a imprimat viteza unghiulara ω_0.

R: $x = w_0\ell\sqrt{\frac{\ell}{g}}\sin\sqrt{\frac{g}{\ell}}t$; $\quad T = 2p\sqrt{\frac{\ell}{g}}$.

3. O particula cu masa *m* este plasata într-un câmp în care energia potentiala a particulei depinde de coordonata x dupa $U = U_0(1-\cos ax)$ unde U_0 si a sunt constante. Calculati perioada micilor oscilatii ale particulei în jurul pozitiei de echilibru.

R: $T = \frac{2p}{w_0} = \frac{2p}{a}\sqrt{\frac{m}{U_0}}$.

2.2. COMPUNEREA OSCILATIILOR

Daca un punct material este supus simultan la doua sau mai multe forte elastice, miscarea efectuata de el este o miscare rezultanta determinata de efectul independent al fiecarei forte. Procesul de suprapunere a oscilatiilor determina rezultate si fenomene diferite în functie de directia în care are lor oscilatia si de raportul frecventelor oscilatiilor care se compun. În cele ce urmeaza vom analiza câteva cazuri simple de compunere de oscilatii.

2.2.1. COMPUNEREA OSCILATIILOR PARALELE CU FRECVENTE EGALE

Consideram ca punctul material este supus simultan la doua forte elastice care au directia axei Ox si care determina miscarile oscilatorii ale acestui punct material date de relatiile:

$$\begin{aligned} x_1 &= A_1\cos(wt + j_1), \\ x_2 &= A_2\cos(wt + j_2). \end{aligned} \qquad (2.24)$$

Elongatia rezultanta a punctului material care efectueaza simultan cele doua miscari oscilatorii (2.24) este suma elongatiilor oscilatiilor independente

$$x = x_1 + x_2 = A_1 \cos(w t + j_1) + A_2 \cos(w t + j_2) \qquad (2.25)$$

determinând tot o miscare oscilatorie a carei ecuatie este

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{A}\cos(w\boldsymbol{t} + j). \qquad (2.26)$$

Egalând (2.25) cu (2.26):

$$A\cos(w t + j) = A_1 \cos(w t + j_1) + A_2 \cos(w t + j_2) \qquad (2.27)$$

si egalând coeficientii lui $\cos w t$ si ai lui $\sin w t$ din cei doi membri se obtine:

$$A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2\cos(j_1 - j_2)} \qquad (2.28)$$

si

$$\operatorname{tg} j = \frac{A_1 \sin j_1 + A_2 \sin j_2}{A_1 \cos j_1 + A_2 \cos j_2}. \qquad (2.29)$$

Relatia (2.26) arata ca **oscilatia rezultanta este tot o oscilatie armonica care are aceeasi frecventa cu frecventa oscilatiilor care se compun**. Amplitudinea oscilatiei rezultante este dependenta de diferenta de faza a celor doua oscilatii. Astfel se disting urmatoarele cazuri particulare:

1. $\Delta j = j_1 - j_2 = 2np$, unde $n = 0,1,2,...$, oscilatiile sunt în faza, amplitudinea este maxima si egala cu $A = A_1 + A_2$.

2. $\Delta j = (2n+1)p$, $(n = 0,1,2,...)$ oscilatiile sunt în antifaza si amplitudinea oscilatiei rezultante este minima si egala cu $A = |A_1 - A_2|$. Daca $A_1 = A_2$, $A = 0$ si punctul material ramâne în repaus.

Pentru alte valori ale diferentei de faza amplitudinea rezultanta este cuprinsa între aceste valori extreme $A_1 + A_2 \geq A \geq |A_1 - A_2|$.

În cazul suprapunerii a *n* oscilatii paralele cu aceeasi frecventa, amplitudinea si faza oscilatiei rezultante sunt date de relatiile:

$$A = \sqrt{\left(\sum_{i=1}^{n} A_i \cos j_i\right)^2 + \left(\sum_{i=1}^{n} A_i \sin j_i\right)^2}$$

si $$\operatorname{tg} j = \frac{\sum_{i=1}^{n} A_i \sin j_i}{\sum_{i=1}^{n} A_i \cos j_i}.$$

Problema:

Se dau doua oscilatii armonice de aceeasi directie, descrise de ecuatiile: $x_1 = \sin\left(\frac{2p}{3}t + \frac{p}{6}\right)$ si $x_2 = 5\sin\left(\frac{2p}{3}t + \frac{p}{3}\right)$.Sa se scrie ecuatia miscarii rezultante prin compunerea acestor oscilatii.

R: $x = 5,88\sin\left(\frac{2p}{3}t + 55,12^\circ\right)$.

2.2.2. COMPUNEREA OSCILATIILOR ARMONICE PERPENDICULARE CU FRECVENTE EGALE

Consideram doua oscilatii care au frecvente egale, amplitudinile si fazele initiale diferite, corespunzatoare la doua miscari care se efectueaza pe directii perpendiculare, date de ecuatiile:

$$\begin{aligned} x &= A_1\cos(wt + j_1), \\ y &= A_2\cos(wt + j_2). \end{aligned} \qquad (2.30)$$

Traiectoria descrisa de punctul material supus simultan la cele doua miscari se obtine prin eliminarea timpului din ecuatiile (2.30). Relatiile (2.30) se scriu sub forma

$$\frac{x}{A_1} = \cos(wt + j_1),$$

$$\frac{y}{A_2} = \cos(wt + j_2).$$

Adunând si respectiv scazând aceste relatii se obtine

$$\cos(wt + j_1) + \cos(wt + j_2) = 2\cos\frac{j_1 - j_2}{2}\cos\left(wt + \frac{j_1 + j_2}{2}\right),$$

$$\cos(wt + j_1) - \cos(wt + j_2) = -2\sin\frac{j_1 - j_2}{2}\sin\left(wt + \frac{j_1 + j_2}{2}\right);$$

sau

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\cos\frac{\Delta j}{2}}\left(\frac{x}{A_1} + \frac{y}{A_2}\right) &= \cos\left(wt + \frac{j_1 + j_2}{2}\right), \\ \frac{1}{2\sin\frac{\Delta j}{2}}\left(\frac{x}{A_1} - \frac{y}{A_2}\right) &= -\sin\left(wt + \frac{j_1 + j_2}{2}\right). \end{aligned} \qquad (2.31)$$

Prin ridicarea la patrat a celor doua relatii (2.31) si însumarea lor se obtine

$$\frac{x^2}{A_1^2} + \frac{x^2}{A_2^2} - \frac{2xy}{A_1A_2}\cos\Delta j = \sin^2\Delta j\,. \qquad (2.32)$$

Ecuatia (2.32) este ecuatia **traiectoriei punctului material**, ea fiind **o elipsa** care se înscrie într-un dreptunghi care are laturile egale cu $2A_1$ si respectiv $2A_2$, si al carui centru de simetrie se afla în originea axelor de coordonate. Caracteristicile elipsei sunt determinate de valorile amplitudinilor celor doua oscilatii componente si de diferenta lor de faza initiala. Se disting urmatoarele cazuri particulare:

1. Daca $\Delta j = 2np$ cu $n = 0,1,2,\ldots$, ecuatia (2.32) devine $y = \frac{A_2}{A_1}x$,

care este dreapta PM, adica elipsa degenereaza într-o dreapta, miscarea rezultanta a celor doua miscari oscilatorii este tot o miscare oscilatorie armonica a carei amplitudine este $A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2}$.

2. Când $\Delta j = (2n+1)p$ unde $n = 0,1,2,...$, ecuatia (2.32) degenereaza în dreapta QN a carei ecuatie este $y = -\frac{A_2}{A_1}x$.

Pentru toate celelalte valori ale diferentei de faza se obtin elipse.

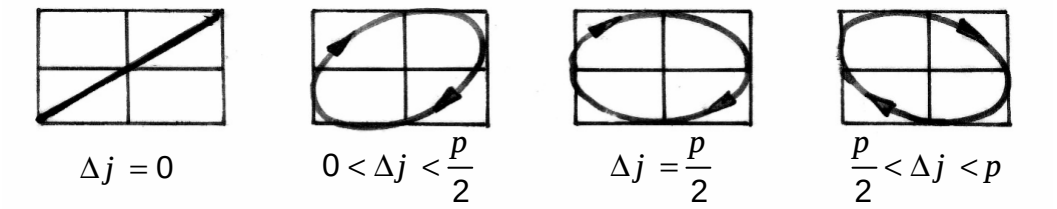
3. Când $\Delta j = \frac{p}{2}$ si $\Delta j = \frac{3p}{2}$, elipsa are axele de simetrie axele de coordonate si ecuatia ei devine $\frac{x^2}{A_1^2} + \frac{x^2}{A_2^2} = 1$.

Pentru $\Delta j = j_2 - j_1 = \frac{p}{2}$ se vede ca $j_2 = j_1 + \frac{p}{2}$ si ecuatiile (2.30) se scriu:

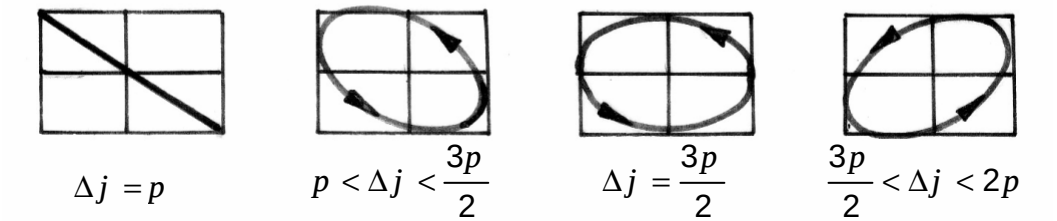
$$x = A_1 \cos(wt + j_1),$$

$$y = A_2 \cos\left(wt + j_1 + \frac{p}{2}\right) = -A_2 \sin(wt + j_1).$$

Pentru cazul particular $j_1 = 2p$, prin cresterea timpului se constata ca elipsa este parcursa în sens invers sensului trigonometric, oscilatia este polarizata eliptic drept.



ELIPSE DREPTE



ELIPSE STÂNGI

Fig. 2.1.

Daca $\Delta j = j_2 - j_1 = \frac{3p}{2}$, oscilatiile componente au ecuatiile:

$$x = A_1 \cos(w t + j_1),$$

si

$$y = A_2 \cos\left(w t + j_1 + \frac{3p}{2} \right) = A_2 \sin(w t + j_1)$$

si elipsa este parcursa în sens trigonometric, sau oscilatia este polarizata eliptic stâng.

Aceste rezultate sunt reprezentate în figura 2.1, unde sagetile indica sensul de parcurs al elipsei.

Problema:

Sa se determine ecuatia traiectoriei unui punct material care participa simultan la doua oscilatii perpendiculare. $a)\ x = 3\sin\left(\frac{p}{6}t + \frac{p}{2}\right); y = 2\sin\frac{p}{6}t$;

$b) x = 6\sin\left(2p\,t + \frac{3p}{2}\right); y = 6\sin 2p\,t$; $c) x = 3\sin\left(p\,t + \frac{p}{6}\right); y = 4\sin\left(p\,t + \frac{p}{6}\right)$

R: a) $\frac{x^2}{9} + \frac{y^2}{4} = 1;$ b) $x^2 + y^2 = 36;$ c) $\frac{x}{y} = \frac{3}{4} \Rightarrow y = \frac{4}{3}x$.

2.3. UNDE ELASTICE

Daca un punct material care se gaseste într-un mediu continuu (solid, lichid sau gaz) oscileaza, miscarea oscilatorie se transmite din aproape în aproape tuturor particulelor mediului prin intermediul fortelor de interactiune dintre ele. Punctul de la care se propaga oscilatia reprezinta sursa de oscilatii si daca perturbatia consta într-o deformare a mediului, fenomenul de propagare a unei astfel de perturbatii mecanice de la sursa de oscilatii printr-un mediu elastic se numeste unda elastica. Unda mecanica reprezinta un fenomen cu variatii în timp si spatiu fiind descrisa de o functie de unda $y\left(\vec{r}, t\right)$ care poate fi o marime scalara sau o marime vectoriala dupa marimea fizica ce variaza. Astfel, daca variatia se refera la o pozitie sau la o viteza, functia de unda este o marime vectoriala, iar în cazul în care variaza densitatea sau presiunea ca urmare a deformarii mediului, functia de unda este scalara.

Propagarea oscilatiilor prin intermediul undelor reprezinta o transmitere a energiei de la sursa la celelalte particule ale mediului elastic.

Daca oscilatiile punctelor materiale ale mediului sunt paralele cu directia de propagare, unda este longitudinala. Unda este transversala când directia de oscilatie este perpendiculara pe directia de propagare a undei. Mediile fluide, fiind caracterizate numai de forte de compresiune, sunt sediul numai pentru unde longitudinale. În mediile solide pot exista pe lânga undele longitudinale si unde transversale, deoarece în aceste medii se pot întâlni si forte tangentiale.

2.3.1. ECUATIA DE PROPAGARE A UNDELOR LONGITUDINALE

Pentru deducerea ecuatiei de propagare a undelor longitudinale în medii solide se considera o bara elastica care are sectiunea S si lungimea $\mathrm{d}x$ cuprinsa între x si $x+\mathrm{d}x$ (fig. 2.2).

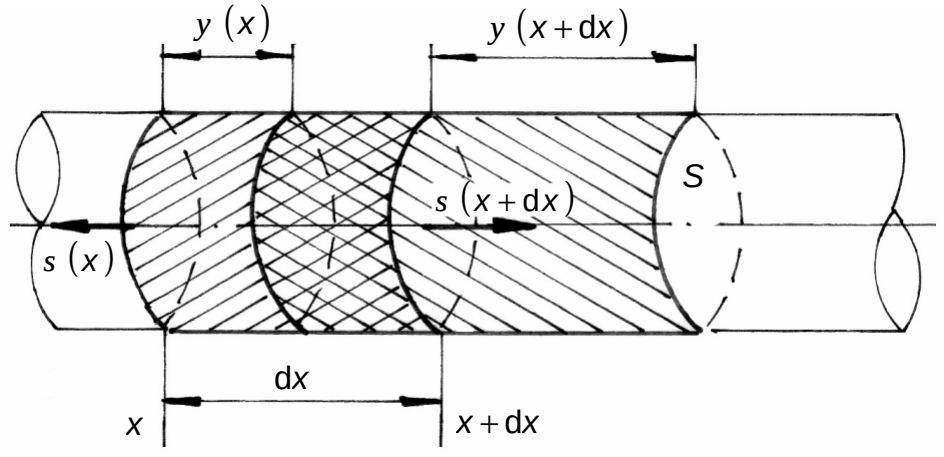


Fig. 2.2.

Perturbatia care se propaga prin acest mediu consta din comprimari si destinderi ale acestui mediu care este marginit în permanenta la capete de suprafete egale cu S. Initial volumul considerat este

$$\mathrm{d}V_0 = S\,\mathrm{d}x. \tag{2.34}$$

În urma perturbatiei, capatul barei corespunzator abscisei x sufera deplasarea $y(x)$, în timp ce deplasarea suprafetei de abscisa $x+\mathrm{d}x$ este $y(x+\mathrm{d}x)$ si volumul mediului considerat devine:

$$\mathrm{d}V = S[\mathrm{d}x - y(x) + y(x+\mathrm{d}x)]. \tag{2.35}$$

Dezvoltând functia $y(x+\mathrm{d}x)$ în serie Taylor si limitându-ne la primii termeni, relatia (2.35) devine:

$$\mathrm{d}V = S\left(\mathrm{d}x + \frac{\partial y}{\partial x}\mathrm{d}x\right) = \left(1+\frac{\partial y}{\partial x}\right)S\,\mathrm{d}x = \left(1+\frac{\partial y}{\partial x}\right)\mathrm{d}V_0 \tag{2.36}$$

Variatia relativa a volumului barei, numita si dilatare q este

$$q = \frac{\mathrm{d}V - \mathrm{d}V_0}{\mathrm{d}V_0} = \frac{\partial y}{\partial x}. \tag{2.37}$$

Daca bara este elastica, efortul unitar pe cele doua fete sunt $s(x)$ si $s(x+\mathrm{d}x)$ si ele satisfac legea lui Hooke:

$$s(x) = \frac{F}{S} = E\,q = E\frac{\partial y}{\partial x}, \tag{2.38}$$

unde E este modulul de elasticitate.

Legea de miscare pentru elementul considerat este:

$$\mathrm{d}F = S[s(x+\mathrm{d}x) - s(x)] = S\left[s(x) + \frac{\partial s}{\partial x}\mathrm{d}x - s(x)\right],$$

deci $dF = S\frac{\partial s}{\partial x}dx$, care cu (2.38) devine:

$$dF = S\,E\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}dx = E\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}dV_0. \qquad (2.39)$$

Expresia obtinuta reprezinta forta care actioneaza asupra elementului de masa $dm = r\,dV_0$, unde r este densitatea barei, si care îi imprima acceleratia $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$

$$r\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}dV_0 = E\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}dV_0$$

sau $$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{E}{r}\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}. \qquad (2.40)$$

Daca se noteaza cu

$$\boldsymbol{c} = \sqrt{\frac{\boldsymbol{E}}{r}}, \qquad (2.41)$$

viteza de propagare a undelor longitudinale, relatia (2.40) devine

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \boldsymbol{c}^2\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \qquad (2.42)$$

ea reprezentând **ecuatia diferentiala de propagare a undelor longitudinale**.

2.3.2. ECUATIA DE PROPAGARE A UNDELOR TRANSVERSALE

Pentru deducerea ecuatiei diferentiale de propagare a undelor transversale si a vitezei de propagare a acestora consideram o coarda elastica care are initial directia axei Ox (fig. 2.3). Din aceasta coarda delimitam un element de lungime dx. Sub actiunea unei perturbatii transversale, coarda se deformeaza si elementul considerat ia lungimea ds. La capetele elementului de coarda actioneaza fortele T care sunt tangente la coarda. Rezultanta componentelor perpendiculare pe coarda $T\sin a$ si $T\sin a'$ tind sa aduca coarda în starea initiala. Deoarece unghiurile a si a' sunt mici, aceasta rezultanta la elementul de masa dm este

$$dF = T(a' - a) = T\left[a + \frac{\partial a}{\partial x}dx - a\right] = T\frac{\partial a}{\partial x}dx. \qquad (2.43)$$

Din figura se vede ca $\mathrm{tg}\,a \simeq a = \frac{\partial y}{\partial x}$ si tinând seama ca forta dF determina

aparitia unei acceleratii $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$, relatia (2.43) devine

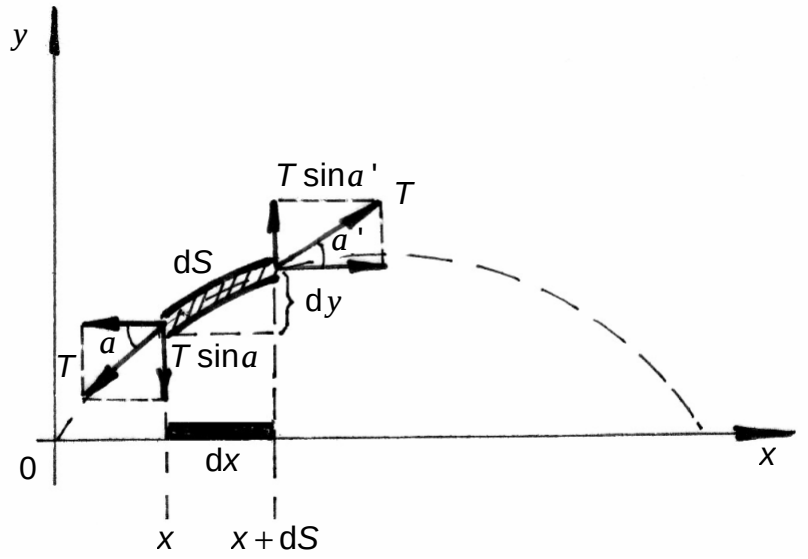


Fig. 2.3.

$$dm\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = T\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}dx\,. \qquad (2.44)$$

Notând cu $m = \frac{dm}{dx}$ masa unitatii de lungime a coardei, ecuatia (2.44) devine:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2\,\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}, \qquad (2.45)$$

unde $c = \sqrt{\frac{T}{m}}$ este **viteza de propagare a undelor transversale** prin coarda.

2.3.3. SOLUTIA ECUATIEI UNIDIMENSIONALE A UNDEI. UNDE ELASTICE PLANE

Din cele aratate rezulta ca indiferent de natura perturbatiei, fenomenul de propagare a undelor este descris de o ecuatie diferentiala de tipul

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2\left(\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 y}{\partial z^2}\right) \qquad (2.46)$$

sau $\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2\,\Delta y$, când functia de unda este dependenta de cele trei coordonate spatiale $y = y(x, y, z, t)$, unde viteza de propagare c este dependenta de caracteristicile mediului si ale undei. Daca functia de unda este constanta, spre exemplu în planul yz, adica

$$\frac{\partial y}{\partial y}=\frac{\partial y}{\partial z}=0 \qquad (2.47)$$

deci depinde numai de *x* si *t*: $y = y(x,t)$ unda este plana. În aceasta situatie ecuatia (2.46) devine

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}=c^2\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}. \qquad (2.48)$$

Solutia ecuatiei diferentiale (2.48) este:

$$y = f_1\left(t-\frac{x}{c}\right)+f_2\left(t+\frac{x}{c}\right), \qquad (2.49)$$

unde f_1 si f_2 sunt doua **functii arbitrare**.

Functiile f_1 si f_2 nu sunt determinate, forma solutiei pentru ecuatia diferentiala (2.48) scoate în evidenta anumite caracteristici ale functiei de unda. Astfel, daca din solutie se considera numai prima parte f_1 , argumentul $\left(t-\frac{x}{c}\right)$ este o marime care în orice moment trebuie sa fie constant, deci la momentele t_1 si t_2 sa se îndeplineasca $f_1\left(t_1-\frac{x_1}{c}\right)=f_1\left(t_2-\frac{x_2}{c}\right)=C$.

Aceasta impune ca

$$t-\frac{x}{c}=\text{const.} \qquad (2.50)$$

Prin diferentierea acestei relatii se obtine

$$c=\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}, \qquad (2.51)$$

care, prin semnul pozitiv al vitezei, arata ca undele se propaga în sensul pozitiv, de la sursa spre celelalte puncte ale mediului, deci functia $f_1\left(t-\frac{x}{c}\right)$ reprezinta o **unda progresiva**.

Folosind aceleasi rationamente pentru $f_2\left(t+\frac{x}{c}\right)$

$$t+\frac{x}{c}=\text{const.}$$

se obtine

$$c=-\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} \qquad (2.52)$$

deci undele se propaga înspre sursa si unda determinata de $f_2\left(t+\frac{x}{c}\right)$ este **unda regresiva**.

Deoarece în practica se întâlnesc cel mai des unde progresive, în cele ce urmeaza vom considera ca functia de unda este

$$y = f\left(t - \frac{x}{c}\right) \tag{2.53}$$

si a carei forma ne propunem sa o determinam în cazul unei perturbatii, care este o oscilatie armonica.

În acest caz, elongatia oscilatiei sursei la momentul t este

$$y = A\cos(wt + j_0), \tag{2.54}$$

iar elongatia unui punct M situat la distanta x de sursa este

$$y_M = A\cos(wt' + j_0). \tag{2.55}$$

Deoarece punctul M se afla la o distanta de sursa, el va intra în oscilatie mai târziu decât sursa cu timpul corespunzator parcurgerii distantei x, deci

$$t' = t - \frac{x}{c} \tag{2.56}$$

si elongatia devine

$$y_M = A\cos\left[w\left(t - \frac{x}{c}\right) + j_0\right] \tag{2.57}$$

pe care comparând-o cu (2.53) se vede ca

$$f_C = A\cos\left[w\left(t - \frac{x}{c}\right) + j_0\right]. \tag{2.58}$$

Se poate demonstra prin rationamente identice ca exista si

$$f_S = A\sin\left[w\left(t - \frac{x}{c}\right) + j_0\right] \tag{2.59}$$

f_C si f_S reprezentând solutii particulare ale ecuatiei (2.48) daca perturbatia de la sursa este o oscilatie armonica. Având în vedere ca orice combinatie liniara a solutiilor particulare este solutie a ecuatiei diferentiale considerate, se poate presupune ca $y = f_C + i f_S$ obtinându-se astfel

$$y = \boldsymbol{A}\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{i}\left[w\left(\boldsymbol{t} - \frac{\boldsymbol{x}}{\boldsymbol{c}}\right) + j\boldsymbol{o}\right]}, \tag{2.60}$$

care reprezinta o unda armonica plana.

Analizând expresia (2.60) se determina marimile care caracterizeaza o astfel de unda:

1. $j(\boldsymbol{x},\boldsymbol{t}) = w\left(\boldsymbol{t} - \frac{\boldsymbol{x}}{\boldsymbol{c}}\right) + j_{\boldsymbol{0}}$ este **faza undei**;

2. $j(\boldsymbol{0},\boldsymbol{0}) = j_{\boldsymbol{0}}$ este **faza initiala a undei**;

3. suprafata de unda (suprafata de echifaza) – care reprezinta suprafata pe care faza undei se mentine constanta la un moment dat, ea fiind perpendiculara pe directia de propagare a undei.

4. $\boldsymbol{c} = \frac{\mathbf{d}\boldsymbol{x}}{\mathbf{d}\boldsymbol{t}}$ este **viteza de faza** si reprezinta viteza cu care se deplaseaza suprafata de unda pe directia normala pe ea.

5. $w = \frac{\partial j}{\partial t}$ este **frecventa unghiulara sau pulsatia** si reprezinta viteza de variatie a fazei.

6. $k = \pm \frac{\partial j}{\partial x}$ este **modulul vectorului de unda**, semnul "–" corespunzând undei progresive, iar semnul "+" celei regresive.

Se vede ca

$$k = -\frac{\partial j}{\partial x} = \frac{w}{c}. \qquad (2.61)$$

Vectorul de unda indica directia si sensul de propagare al undei.

7. $I = y \cdot y^*$ (2.62)

este prin definitie intensitatea undei, unde y^* este **expresia complex conjugata a lui** y . Înlocuind (2.60) în (2.62) se obtine:

$$I = A^2. \qquad (2.63)$$

8. $A = (y \cdot y^*)^{1/2}$ reprezinta **amplitudinea undei**, fiind valoarea maxima a functiei de unda.

9. T = **perioada undei** indica **periodicitatea** functiei de unda y **în raport cu timpul**, care se exprima sub forma:

$$y(x,t) = y(x,t+T). \qquad (2.64)$$

Înlocuirea expresiei (2.60) în aceasta conditie de periodicitate impune satisfacerea conditiei $e^{iwT} = 1$, adica $\cos wT + i \sin wT = 1$, care se realizeaza numai când

$$wT = 2p$$

deci

$$T = \frac{2p}{w}. \qquad (2.65)$$

10. $n = \frac{1}{T}$ este **frecventa undei**.

11. l - **lungimea de unda** care reprezinta spatiul parcurs de suprafata de unda în timp de o perioada, reprezentând **periodicitatea în spatiu** a functiei de unda.

$$y(x,t) = y(x + l, t) \qquad (2.66)$$

Satisfacerea conditiei (2.66) impune $e^{-iw\frac{l}{c}} = 1$, de unde rezulta

$$w\frac{l}{c} = 2p$$

sau

$$l = \frac{2p}{k} = cT. \qquad (2.67)$$

Cu expresia vectorului de unda, data de (2.61), **functia de unda** y din (2.60) devine

$$y = Ae^{i(wt - kx + j_o)}. \qquad (2.68)$$

Daca sistemul de coordonate cartezian ales este orientat arbitrar fata de directia de propagare a undei, functia de unda pentru unda armonica plana se exprima prin relatia

$$y = \mathbf{A}e^{\mathbf{i}\left(\omega t - \vec{k}\vec{r} + \varphi_0\right)}. \qquad (2.69)$$

Problema:

O bara elastica cu lungimea ℓ, densitatea r si modulul de elasticitate E este pusa în vibratie longitudinala. Sa se calculeze frecventele modurilor de vibratie si sa se fixeze pozitiile nodurilor si ventrelor în cazul în care bara este încastrata la ambele capete.

R: $\nu_n = \frac{n}{2\ell}\sqrt{\frac{E}{\rho}}$; $\quad x_{nod} = \frac{p\ell}{n}$; $\quad x_{ventr} = \frac{(2p+1)}{2}\frac{\ell}{n}$.

2.3.4. UNDE SFERICE

Daca sursa de oscilatii este punctiforma si mediul este omogen si izotrop, propagarea undelor se face în toate directiile si suprafetele de unda sunt sfere concentrice având centrul în sursa.

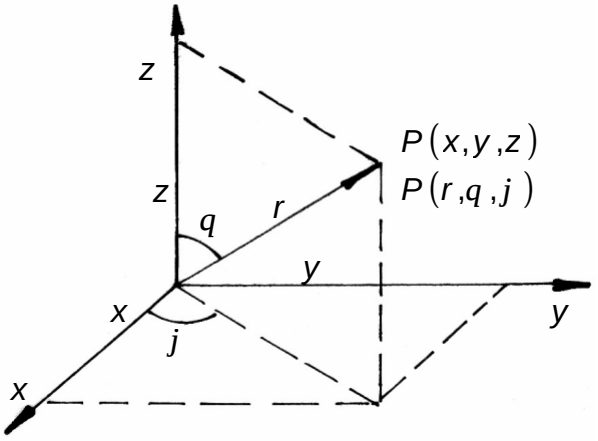


Fig. 2.4.

În aceste conditii este convenabil sa se exprime functia de unda în coordonate sferice r, θ, φ (fig. 2.4) care sunt legate de coordonatele carteziene x, y, z prin relatiile

$$x = r\sin\theta\cos\varphi,$$
$$y = r\sin\theta\sin\varphi,$$
$$z = r\cos\theta.$$

În **coordonate sferice laplaceianul functiei de unda** este de forma

$$\Delta y = \frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial y}{\partial r}\right) + \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial y}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 y}{\partial\varphi^2}\right] \qquad (2.70)$$

Daca originea sistemului de coordonate se alege în sursa de oscilatii si mediul este omogen si izotrop, datorita simetriei functiei de unda, y depinde numai de r si t, deci $\frac{\partial y}{\partial\theta} = \frac{\partial y}{\partial\varphi} = 0$, astfel ca ecuatia diferentiala (2.46) devine

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial y}{\partial r}\right) = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}. \qquad (2.71)$$

Membrul din stânga ecuatiei (2.71) poate fi exprimat sub forma

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial y}{\partial r}\right)=\frac{1}{r}\frac{\partial^2(ry)}{\partial r^2}$$

ecuatia diferentiala (2.71) devine

$$\frac{\partial^2(ry)}{\partial r^2}=\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2(ry)}{\partial t^2}. \qquad (2.72)$$

Relatia obtinuta sugereaza efectuarea unei schimbari de variabila

$$u=ry\ , \qquad (2.73)$$

astfel încât ecuatia diferentiala este

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}=\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \qquad (2.74)$$

si care se vede ca este identica în forma cu ecuatia diferentiala (2.48), deci pentru o perturbatie de tipul unei oscilatii armonice se obtine solutia

$$u=Ae^{i\left(wt-\vec{k}\cdot\vec{r}+j_0\right)}$$

si cu (2.73) functia de unda este

$$y=\frac{A}{r}e^{i\left(wt-\vec{k}\cdot\vec{r}+j_0\right)}. \qquad (2.75)$$

Pentru **undele sferice amplitudinea undelor** este $\frac{A}{r}$ si ea depinde de distanta *r* de la sursa la punctul în care se observa perturbatia.

2.4. UNDE ULTRASONORE – GENERARE SI APLICATII

Undele elastice cu frecventa cuprinsa între $\mathbf{1{,}6\times10^4}$ - $\mathbf{10^{10}}$ **Hz** se numesc **ultrasunete**. Proprietatile acestei categorii de unde ca **frecventa înalta** care determina o energie mare pe care o transporta aceste unde, **directivitate** si **putere de patrundere** au condus la o serie de aplicatii în practica.

Cele mai utilizate metode de obtinere a undelor ultrasonore se bazeaza pe **efectul magnetostrictiv si piezoelectric**.

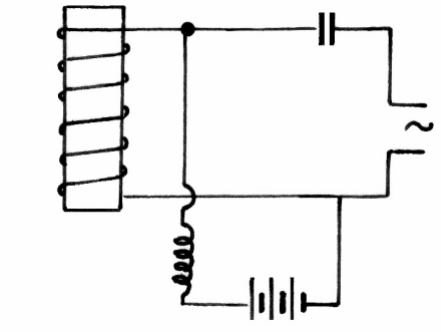


Fig. 2.5.

Efectul magnetostrictiv direct consta în deformarea unui corp feromagnetic care este supus unui câmp magnetic; fenomenul având loc în lungul câmpului magnetic si fiind independent de sensul acestuia. Având la baza aceasta caracteristica a corpurilor feromagnetice se poate realiza un generator de ultrasunete dintr-o bara cu proprietati magnetostrictive introdusa într-o bobina alimentata de la o sursa de curent alternativ care sub influenta câmpului alternativ creat de bobina se dilata si se contracta periodic, adica capetele barei oscileaza si aceste oscilatii sunt transmise mediului sub forma de ultrasunete (fig. 2.5).

Asigurarea functionarii în domeniul de proportionalitate între câmpul magnetic si deformare, se realizeaza prin magnetizarea prealabila a barei cu un câmp magnetic constant peste care este suprapus câmpul magnetic alternativ. În acest caz frecventa oscilatiilor este egala cu frecventa curentului alternativ. Daca bara nu a fost magnetizata, frecventa oscilatiilor ultrasonore este dubla fata de frecventa curentului alternativ.

Un alt tip de surse de unde ultrasonore îl constituie cuartul piezoelectric, fenomenul bazându-se pe fenomenul piezoelectric invers. Cuartul face parte din categoria cristalelor care daca este taiat sub forma unei lame cu fete plane si paralele se încarca cu sarcini electrice de semn contrar pe cele doua fete opuse daca este supus unei presiuni pe fetele sale.

Invers, prin aplicarea unui câmp electric alternativ pe fetele opuse ale unei astfel de lame de cuart pe care au fost facute în prealabil depuneri metalice, se obtin deformari periodice ale lamei cu frecventa egala cu cea a tensiunii electrice aplicate. Aceste deformari ale lamei de cuart se transmit mediului si se propaga sub forma de oscilatii ultrasonore. În functie de grosime, lama de cuart are o frecventa proprie de oscilatie. În lama se propaga unde longitudinale între cele doua fete si amplificarea lor este determinata de îndeplinirea conditiei ca drumul dus – întors prin lama sa fie un numar întreg de lungimi de unda

$$2d = n\,l \qquad (n = 1,2,3,\ldots)$$

unde *d* este grosimea lamei. Din aceasta relatie se obtine frecventa de oscilatie a lamei.

$$n_n = \frac{c}{l} = \frac{n}{2d}\sqrt{\frac{E}{r}}, \tag{2.76}$$

unde s-a înlocuit $c = \sqrt{\frac{E}{r}}$. Relatia (2.76) arata ca lama poate oscila pe un numar mare de frecvente care sunt determinate de valoarea numarului întreg *n*. Când frecventa tensiunii electrice aplicate este egala cu una din frecventele proprii de oscilatie ale cuartului se realizeaza fenomenul de rezonanta si energia transportata de unde este maxima.

Detectarea ultrasunetelor se bazeaza pe reversibilitatea fenomenelor care stau la baza generarii lor si se realizeaza cu receptoare de aceeasi natura cu emitatoarele folosite.

În functie de modul în care interactioneaza ultrasunetele cu mediul pe care-l strabat, aplicatiile lor se împart în doua categorii: **aplicatii pasive** si **aplicatii active**. În aplicatiile pasive, propagarea ultrasunetelor nu modifica structura si proprietatile corpului examinat, oferind informatii asupra unor dimensiuni, asupra anumitor calitati si a localizarii unor obstacole, care nu se poate realiza prin alte metode. În aceasta categorie se încadreaza **defectoscopia ultrasonora** care **este o metoda nedistructiva** eficienta de detectare a defectelor dintr-o piesa. Astfel, un impuls ultrasonor este emis de pe suprafata piesei care trebuie analizata, este reflectat de fata opusa sau de un defect (incluziune, fisura etc) din piesa când acesta este în drumul undelor ultrasonore, putându-se stabili tipul si localizarea defectului din proba.

A doua categorie de aplicatii o reprezinta **aplicatiile active** în care undele ultrasonore **modifica structura si proprietatile mediului** pe care acestea îl strabat. Acest tip de aplicatii se bazeaza în principal pe **fenomenul de cavitatie** care apare în procesul de propagare a undelor ultrasonore cu energie mare prin lichide. Astfel, în semiperioada de rarefiere, la intensitati mari ale ultrasunetelor se produc ruperi ale lichidului cu formare de **goluri (cavitati)** în care patrund gaze dizolvate în lichid, vapori ai lichidului, particule în suspensie. În semiperioada urmatoare de comprimare a cavitatii se creeaza presiuni foarte mari care produc socuri hidraulice puternice. Aparitia acestor presiuni alternative mari concomitent cu a unor acceleratii foarte mari ale particulelor determina o serie de efecte fizice si chimice cu largi aplicatii în practica, cum sunt **formarea unor sisteme disperse** (emulsii, suspensii), **distrugerea starilor disperse** (coagulari), **distrugerea starilor labile în echilibru** (cristalizarea solutiilor suprasaturate), **determinarea unor reactii chimice** sau **modificarea vitezei de reactie**, **distrugerea microorganismelor**, **modificarea unor functii biologice**.

III. FIZICA MOLECULARA

3.1. TEORIA CINETICA A GAZELOR

3.1.1. TEORIA CINETICA A GAZELOR. FORMULA FUNDAMENTALA

În teoria cinetica a gazelor sunt explicate proprietatile acestora pe baza miscarilor moleculelor. În cadrul acestei teorii, moleculele de gaz se misca liber, continuu, dependent de temperatura, influentându-se reciproc numai în momentul ciocnirii.

Miscarea fiecarei molecule este rectilinie si uniforma între doua ciocniri succesive (cu o alta molecula sau cu peretele incintei), directia de miscare modificându-se în urma ciocnirii.

Pe lânga o miscare de translatie, moleculele pot avea o miscare de rotatie în jurul unei axe si miscari intramoleculare cum sunt miscarile de vibratie sau de rotatie ale atomilor care intra în constitutia moleculei.

Formula fundamentala din teoria cinetica a gazelor reprezinta corelatia între presiunea gazului si viteza de translatie a moleculelor lui, aceasta fiind legatura între un parametru macroscopic ce caracterizeaza gazul si o marime microscopica (viteza) specifica moleculelor. Pentru a o stabili se considera ca **gazul** este **ideal**, aceasta notiune fiind atribuita unui sistem în care moleculele sunt puncte materiale (volumul lor propriu este neglijabil), între care nu exista forte de coeziune si datorita agitatiei termice ciocnirile între ele sau cu peretii vasului sunt perfect elastice.

Se considera ca toate moleculele se misca cu viteza v si daca ciocnirile acestora cu peretii vasului sunt elastice, dupa ciocnire modulul vitezei ramâne neschimbat, modificându-se numai directia ei, în asa fel încât unghiul între directia vitezei dupa ciocnire si normala la perete sa fie egal cu unghiul între viteza moleculei înainte de ciocnire si normala (fig. 3.1). Astfel molecula de masa m_0, care se misca cu viteza v ciocneste planul Σ al peretelui în punctul O sub unghiul j .

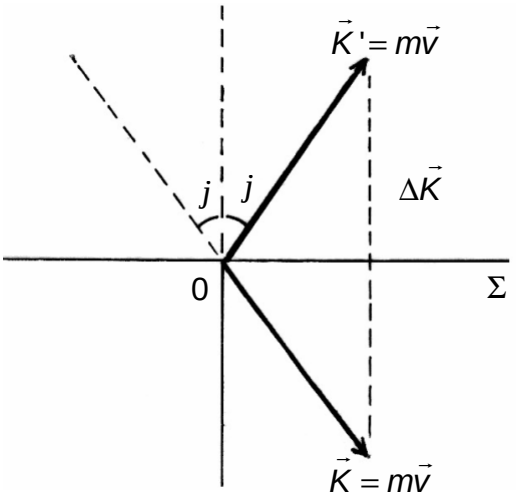


Fig. 3.1.

Impulsul moleculei înainte si dupa ciocnire este $\left|\vec{K}\right| = \left|\vec{K}'\right| = \left|m_0 \vec{v}\right|$.

Diferenta între vectorii $\vec{K}'$ si $\vec{K}$ este

$$\left|\Delta\vec{K}\right| = \left|\vec{K}' - \vec{K}\right| = 2m_0 v \cos j \ . \quad (3.1)$$

Variatia impulsului este determinata de o forta cu care peretele actioneaza normal asupra moleculei.

$$\vec{f} = \frac{\mathrm{d}\vec{K}}{\mathrm{d}t} \quad (3.2)$$

Forta $\vec{f}$ din (3.2), conform principiului egalitatii actiunii si reactiunii, este egala cu forta cu care molecula actioneaza asupra peretelui si care determina apasarea normala pe care o sufera peretele din partea moleculei.

Din (3.1) si (3.2) rezulta ca:

$$\Delta K = \int_0^t f \, \mathrm{d}t = 2 m_0 v \cos j \ , \qquad (3.3)$$

unde t este durata ciocnirii.

În (3.3)

$$\int_0^t f \, \mathrm{d}t = \langle f \rangle t \ , \qquad (3.4)$$

unde $\langle f \rangle$ este forta medie care actionând în timpul t produce acelasi efect ca forta variabila f a carei dependenta de timp nu o cunoastem. Din (3.3) si (3.4) rezulta

$$\langle f \rangle t = 2 m v \cos j \ . \qquad (3.5)$$

Peretele este ciocnit de mai multe molecule care au aceeasi directie de miscare. Daca dn este numarul de molecule care lovesc suprafata dS a peretelui sub unghiul j, forta rezultanta normala pe perete este $\mathrm{d}F = \langle f \rangle \, \mathrm{d}n$, care cu (3.5) devine

$$\mathrm{d}F = 2 m v \frac{\mathrm{d}n}{t} \cos j \ . \qquad (3.6)$$

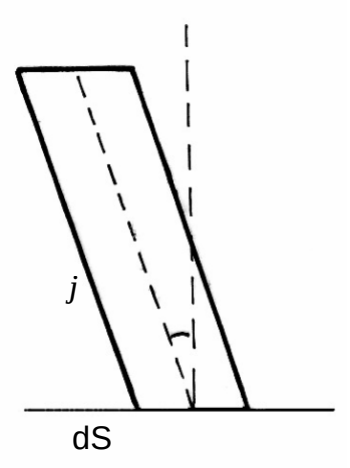


Fig. 3.2.

Daca numarul de molecule din unitatea de volum este n, numarul de molecule continute în cilindrul oblic care are baza cu suprafata dS si generatoarea vt (fig. 3.2) al carui volum

$$\mathrm{d}V = v t \ \mathrm{d}S \cos j \qquad (3.7)$$

este

$$\mathrm{d}n = n \ \mathrm{d}V = n v t \ \mathrm{d}S \cos j \ . (3.8)$$

Vitezele acestor molecule pot fi reprezentate printr-un numar egal de vectori cu modulul v care sunt concurenti în punctul C (fig. 3.3).

Vârfurile acestor vectori se afla pe sfera de raza v. Daca directia normalei coincide cu CN vitezele care au directiile de fata CN cuprinse între j si $j + \mathrm{d}j$ au vârfurile pe zona sferica elementara de arie dS. Stiind ca o zona sferica are aria $S' = 2p \ v^2 (1 - \cos j)$, aria d$S$ este

$$\mathrm{d}S = 2p \ v^2 \sin j \ \mathrm{d}j \ . \qquad (3.9)$$

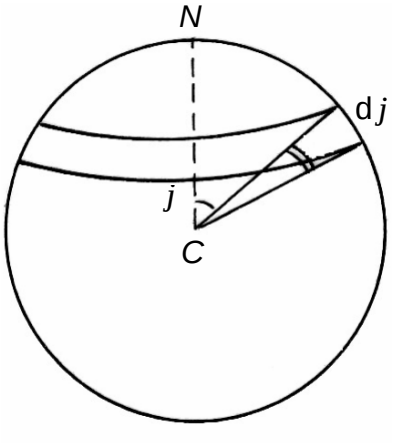


Fig. 3.3.

Stiind ca distributia vectorilor viteza v este uniforma pe sfera cu raza v a carei suprafata este S:

$$S = 4p\ v^2 . \qquad (3.10)$$

Suprafata dS din (3.9) devine

$$\mathrm{d}S = \frac{S}{2}\sin j\ \mathrm{d}j\ , \qquad (3.11)$$

care introdusa în (3.8) si (3.6) conduce la expresia:

$$\mathrm{d}F = n\ m_0 v^2 S \cos^2 j\ \sin j\ \mathrm{d}j\ . \qquad (3.12)$$

Forta totala se obtine prin integrarea lui (3.12):

$$\mathrm{d}F = n\ m_0 v^2 S \int_0^{\frac{p}{2}} \cos^2 j\ \sin j\ \mathrm{d}j\ =$$

$$= -\frac{1}{3} n\ m_0 v^2 S \int_0^{\frac{p}{2}} d\left(\cos^3 j\ \right) = \frac{1}{3}\ n\ m_0 v^2 S .$$

Presiunea gazului este

$$\boldsymbol{p = \frac{F}{S} = \frac{1}{3}\ n\ m\ v^2}, \qquad (3.13)$$

care reprezinta formula fundamentala din teoria cinetica a gazelor. Aceasta relatie leaga parametrul macroscopic – presiunea p de parametrii microscopici: numarul de molecule din unitatea de volum, masa $\boldsymbol{m_0}$ a unei molecule, viteza acestora. Daca numarul total de molecule din volumul V este N:

$$n = \frac{N}{V}$$

(3.13) devine

$$\boldsymbol{pV = \frac{1}{3} N\ m_0 v^2 = \frac{2}{3} N\ \frac{m_0 v^2}{2} = \frac{2}{3} W}, \qquad (3.14)$$

unde ***W* este energia cinetica de translatie a tuturor moleculelor**.

În deducerea acestei formule s-a considerat ca toate moleculele au aceeasi viteza. În cazul real moleculele de gaz au viteze diferite, dar în regim stationar o anumita valoare a vitezei o are un numar mare de molecule care ramâne constant. Astfel, N_1 molecule se misca cu viteza v_1, N_2 molecule se misca cu viteza v_2 etc.

Energiile cinetice ale acestor grupuri de molecule sunt

$$W_1 = N_1 \frac{m_0 v_1^2}{2}, \qquad W_2 = N_2 \frac{m_0 v_2^2}{2}, \ldots$$

iar energia tuturor moleculelor este

$$W = \sum W_i = \frac{m_0}{2} \sum N_i \, v_i^2 \, . \tag{3.15}$$

Energia cinetica medie a unei molecule este media energiilor cinetice ale moleculelor

$$\langle W \rangle = \frac{m_0}{2N} \sum N_i \, v_i^2$$

sau $\langle \boldsymbol{W} \rangle = \dfrac{\boldsymbol{m_0}}{\boldsymbol{2}} \, \text{å} \, \dfrac{\boldsymbol{N_i \, v_i^2}}{\boldsymbol{N}}$. (3.16)

Daca se noteaza

$$\langle v^2 \rangle = \sum \frac{N_i \, v_i^2}{N} \tag{3.17}$$

ea reprezentând media patratelor vitezelor moleculelor, relatia (3.16) devine

$$\langle W \rangle = \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} \tag{3.18}$$

si energia tuturor moleculelor din (3.15) este

$$W = N \frac{m_0 \langle v^2 \rangle}{2} = N \langle W \rangle . \tag{3.19}$$

Relatia (3.19) dovedeste ca energia totala a moleculelor se poate calcula ca si când toate moleculele s-ar misca cu aceeasi viteza care este

$$\sqrt{\langle \boldsymbol{v^2} \rangle} = \sqrt{\text{å} \, \frac{\boldsymbol{N_i \, v_i^2}}{\boldsymbol{N}}} \tag{3.20}$$

si se numeste **viteza patratica medie**.

Pentru un mol de gaz, relatia (3.14), tinând cont de (3.19) devine:

$$pV = \frac{2}{3} N_A \langle W \rangle \tag{3.21}$$

cu N_A - numarul lui Avogadro, iar din ecuatia de stare pentru un gaz ideal

$$pV = RT \, . \tag{3.22}$$

Din (3.21) si (3.22) rezulta ca

$$\langle \boldsymbol{W} \rangle = \frac{\boldsymbol{3}}{\boldsymbol{2}} \frac{\boldsymbol{R}}{\boldsymbol{N_A}} \boldsymbol{T} = \frac{\boldsymbol{3}}{\boldsymbol{2}} \boldsymbol{kT} \, , \tag{3.23}$$

unde $\boldsymbol{k} = \dfrac{\boldsymbol{R}}{\boldsymbol{N_A}}$ este constanta lui Boltzmann. Din relatia (3.23) se vede ca **energia cinetica medie de translatie a unei molecule** este proportionala cu temperatura absoluta a gazului si ea **este determinata exclusiv de temperatura**. Deci temperatura poate fi considerata ca masoara energia cinetica medie a moleculelor, deci ea are o semnificatie cinetica.

În general, energia cinetica a moleculelor nu este determinata numai de energia lor cinetica de translatie ci ea poate sa includa si energia cinetica de rotatie si cea de vibratie a moleculelor.

Calculul energiei determinate de toate tipurile de miscari ale moleculelor face necesara introducerea notiunii de **numar al gradelor de libertate**.

Pentru un corp, numarul gradelor de libertate este numarul coordonatelor independente care trebuie introduse pentru a determina pozitia unui corp în spatiu. Fiecare molecula de gaz are un anumit numar de grade de libertate, din care trei corespund miscarii ei de translatie în spatiu.

În teoria cinetico-moleculara a gazelor se considera ca miscarea moleculelor este dezordonata. Acest caracter dezordonat al miscarii moleculelor se refera la toate felurile de miscari pe care le executa molecula (translatie, rotatie, vibratie). Nici unul din tipurile de miscari nu este avantajos fata de celelalte, deci fiecarui grad de libertate îi revine în medie aceeasi energie egala cu $\langle w \rangle$. Aceasta lege este cunoscuta ca fiind **principiul echipartitiei energiei pe grade de libertate**.

Deoarece fiecare molecula în miscare de translatie are trei grade de libertate si energia cinetica medie corespunzatoare acestei miscari este data de (3.23), înseamna ca **unui grad de libertate îi revine energia medie**

$$\langle \boldsymbol{w} \rangle = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}} \boldsymbol{kT} . \qquad (3.24)$$

Daca gazul este compus din molecule identice, fiecare având ***i*** **grade de libertate, fiecarei molecule îi revine energia medie**

$$\langle \boldsymbol{w} \rangle = \frac{\boldsymbol{i}}{\mathbf{2}} \boldsymbol{kT} , \qquad (3.25)$$

iar energia totala care reprezinta **energia interna a gazului** este, cu (3.19) si (3.25)

$$U = W = N \frac{i}{2} kT ,$$

care daca se înlocuieste

$$N = n\, N_A$$

unde n este numarul de moli de gaz, devine

$$\boldsymbol{U} = \frac{\boldsymbol{i}}{\mathbf{2}} n\ \boldsymbol{RT} . \qquad (3.26)$$

3.1.2. DRUMUL LIBER MIJLOCIU

Moleculele de gaz sunt într-o stare continua de miscare dezordonata, ciocnindu-se între ele. Între doua ciocniri, molecula se deplaseaza liniar si uniform si dupa fiecare ciocnire viteza moleculei variaza în modul si în directie. Drumul parcurs de molecula între doua ciocniri succesive se numeste drum liber si se noteaza cu l . Lungimea acestui drum variaza, dar datorita numarului mare de molecule si a miscarii lor dezordonate se poate determina drumul liber mediu care reprezinta media acestor drumuri libere.

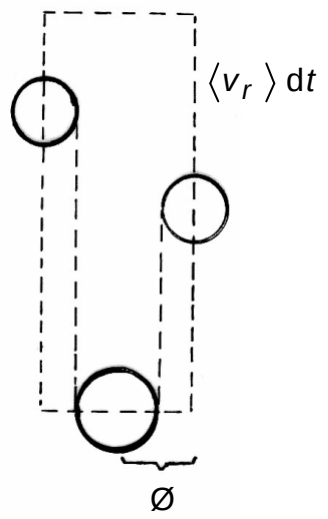


Fig. 3.4.

Se considera o molecula de forma unei sfere cu raza r care are o miscare relativa fata de celelalte molecule. Dupa fiecare ciocnire, molecula îsi schimba directia de miscare, deci directia vitezei, dar pentru simplificare se presupune ca molecula se misca si dupa ciocnire cu aceeasi viteza $\langle v \rangle$ si în aceeasi directie. În drumul ei molecula va ciocni toate moleculele care au centrele la distanta mai mica de $2r$ de directia de miscare a moleculei (fig. 3.4). Deci molecula va ciocni în intervalul de timp $\mathrm{d}t$ toate cele $\mathrm{d}N$ molecule ale caror centre se afla în cilindrul cu raza $R = 2r$ si cu lungimea egala cu $\langle \mathrm{v} \rangle \mathrm{d}t$. S-a considerat ca toate moleculele sunt mobile, în afara de molecula de studiu care în timpul $\mathrm{d}t$ strabate spatiul $\langle \mathrm{v} \rangle \mathrm{d}t$. Daca n_0 este numarul de molecule din unitatea de volum, numarul de molecule ciocnite în timpul $\mathrm{d}t$ este

$$\mathrm{d}N = n_0 \, p \, f^2 \langle v \rangle \mathrm{d}t \,, \tag{3.27}$$

unde $f = 2r$ este diametrul molecular.

Drumul liber mediu al moleculei este

$$\langle l \rangle = \frac{\langle \mathrm{v} \rangle \mathrm{d}t}{\mathrm{d}N} = \frac{\langle \mathrm{v} \rangle \mathrm{d}t}{n_0 \, p \, f^2 \langle v \rangle \mathrm{d}t}, \tag{3.28}$$

deci $\langle l \rangle = \dfrac{1}{n_0 \, p \, f^2}$.

Daca se are în vedere ca toate moleculele sunt în miscare, expresia (3.28) devine:

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \, n_0 \, p \, f^2} \,. \tag{3.29}$$

În aceasta expresie $p \, f^2$ se numeste sectiune eficace a moleculei, diametrul molecular f, determinat în ipoteza ca moleculele sunt mici sfere elastice, da numai o idee aproximativa asupra dimensiunilor moleculelor deoarece fortele de interactiune dintre molecule au un caracter complex.

Probleme:

1. Drumul liber mediu al unor molecule în conditii normale (la p_0 si T_0) este l_0. Care este drumul liber mediu l la presiunea p si temperatura T?

R : $l = l_0 \dfrac{T p_0}{T_0 p}$;

2. Sa se calculeze viteza patratica medie a moleculelor biatomice cu diametrul f si masa kilomolara m, aflate la presiunea p si având drumul liber l. Ce temperatura are gazul?

R: $< v^2 > \frac{5\sqrt{2} p p f^2 < l > N_A}{m}$.

3.2. FENOMENE DE TRANSPORT ÎN GAZE

În § 3.1.1 a fost studiat un gaz ideal aflat în stare stationara, adica o stare în care parametrii macroscopici de stare ai gazului (presiune, volum, temperatura) sunt constanti. Într-o astfel de stare, numarul moleculelor în unitatea de volum este acelasi în tot recipientul, densitatea gazului fiind uniforma. De asemenea, vitezele moleculelor sunt uniform distribuite în toate directiile din spatiu; nu exista o miscare preferentiala a moleculelor într-o anumita directie, deci nu apare un curent de gaz în aceasta directie. Pentru o astfel de stare, cunoasterea functiei de distributie a moleculelor permite determinarea tuturor parametrilor macroscopici ai acestuia.

Daca în gazul considerat apare o **neuniformitate** sau o neomogenitate, adica unul sau mai multi parametri de stare (densitatea, temperatura, impulsul etc) variaza, **sistemul tinde sa diminueze aceste neuniformitati sau neomogenitati** si el va evolua spre o stare de echilibru în care acestea au disparut total. Acest proces prin care se trece de la o stare de neechilibru la o stare de echilibru este caracteristic pentru toate corpurile, indiferent de starea lor de agregare si se numeste fenomen de transport. Pentru simplitate, în continuare vor fi tratate fenomenele de transfer în gazele ideale. În fenomenele de transfer apare un transport ordonat de masa, de energie sau de impuls si ca urmare ele sunt difuzia, conductivitatea termica si vâscozitatea.

Pentru explicarea lor vom considera cazul cel mai simplu al fenomenelor de transfer stationare, pe o singura directie (de exemplu Ox), pentru care densitatea, temperatura si viteza de deplasare în ansamblu a moleculelor sunt de forma $r(x)$, $T(x)$, $u(x)$.

Aceste procese pot fi interpretate microscopic în mod unitar, bazându-ne pe mobilitatea moleculara, ele desfasurându-se cu viteza mult mai mica decât viteza moleculelor care rezulta din teoria cinetica a gazelor datorita ciocnirilor între molecule.

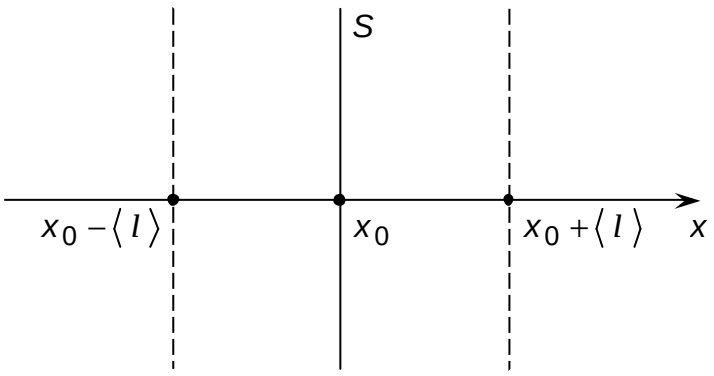


Fig. 3.5.

În acest scop se considera un volum V limitat de gaz, alcatuit din molecule care se misca cu viteza $\langle v \rangle$, format din doua paturi de gaz cu grosimea egala cu drumul liber al moleculelor $\langle l \rangle$ si separate de suprafata S prin care se produce fenomenul de transport analizat (fig. 3.5).

Prin suprafata S trec liber într-un singur sens $1/6$ din numarul total de molecule existente în cele doua paturi. Daca numarul de molecule din volumul considerat este N, numarul de molecule din unitatea de volum n_0 este:

$$n_0 = \frac{N}{V}. \tag{3.30}$$

Densitatea gazului, daca masa de gaz este m si masa unei molecule este m_0, este:

$$r = \frac{m}{V} = \frac{Nm_0}{V} = n_0 m_0. \tag{3.31}$$

3.2.1. DIFUZIA GAZELOR

Difuzia este un **transport de masa** si consta în aparitia unui flux de substanta datorita unui **gradient de concentratie sau de densitate**. Acesta este datorat faptului ca numarul de molecule din unitatea de volum este diferit în lungul axei x, având la limitele volumului considerat (fig. 3.5) valorile $n_0\left(x - \langle l \rangle\right)$ si $n_0\left(x + \langle l \rangle\right)$. Prin suprafata S, în intervalul de timp $\mathrm{d}t$ trece pe directia axei x un numar $\mathrm{d}n$ de molecule:

$$\mathrm{d}n = \frac{1}{6}\mathrm{d}V\left[n_0\left(x - \langle l \rangle\right) - n_0\left(x + \langle l \rangle\right)\right], \tag{3.32}$$

unde

$$\mathrm{d}V = S\langle v \rangle \mathrm{d}t \tag{3.33}$$

si

$$\mathrm{d}n_1 = \frac{1}{6}\mathrm{n}_0\left(x_0 - \langle l \rangle\right)\mathrm{d}V$$

este numarul de molecule care traverseaza suprafata S în timpul $\mathrm{d}t$ de la stânga la dreapta, iar

$$\mathrm{d}n_2 = \frac{1}{6}\mathrm{n}_0\left(x_0 + \langle l \rangle\right)\mathrm{d}V$$

este numarul de molecule care în aceleasi conditii trec prin suprafata S de la dreapta spre stânga.

Dezvoltând în serie functiile $n_0\left(x_0 - \langle l \rangle\right)$ si $n_0\left(x_0 + \langle l \rangle\right)$ si cu (3.33), expresia (3.32) devine:

$$\mathrm{d}n = \frac{1}{6}\mathrm{S}\langle \mathrm{v} \rangle \mathrm{d}t\left[n_0\left(x_0\right) - \frac{\mathrm{d}n_0}{\mathrm{d}x}\langle l \rangle - n_0\left(x_0\right) - \frac{\mathrm{d}n_0}{\mathrm{d}x}\langle l \rangle\right]$$

sau

$$\mathrm{d}n = -\frac{1}{3}\langle \mathrm{v} \rangle \langle l \rangle S \frac{\mathrm{d}n_0}{\mathrm{d}x}\mathrm{d}t. \tag{3.34}$$

Masa de gaz care trece prin suprafata S este:

$$\mathrm{d}m = m_0\ \mathrm{d}n = -\frac{1}{3}\langle \mathrm{v} \rangle \langle l \rangle S\, m_0 \frac{\mathrm{d}n_0}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}t\,,$$

care cu (3.31) este

$$\mathrm{d}m = -\frac{1}{3}\langle \mathrm{v} \rangle \langle l \rangle S \frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}x}\,\mathrm{d}t\,. \qquad (3.35)$$

Densitatea curentului de difuzie

$$\boldsymbol{J} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{m}}{\boldsymbol{S}\,\mathrm{d}\boldsymbol{t}} \qquad (3.36)$$

reprezinta masa de substanta transportata prin unitatea de suprafata în unitatea de timp, care din (3.35) si (3.36) este

$$\boldsymbol{J} = -\boldsymbol{D}\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\boldsymbol{x}}, \qquad (3.37)$$

unde

$$\boldsymbol{D} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{3}}\langle \boldsymbol{v} \rangle \langle l \rangle \qquad (3.38)$$

este **coeficientul de difuzie** sau difuzibilitatea.

În cazul general în care densitatea nu are o directie preferentiala de variatie, relatia (3.37) devine:

$$\boldsymbol{J} = -\boldsymbol{D}\tilde{\mathrm{N}}\, r\,, \qquad (3.39)$$

care este **legea lui Fick a difuziei**. Semnul minus din lege dovedeste ca transportul de masa se face spontan în sensul descresterii densitatii.

Problema:

Dintr-un vas difuzeaza în vid aer printr-un tub de lungime l si având diametrul d. Ce debit de masa are aerul daca temperatura este T si diametrul moleculelor este ϕ?

R: $\dfrac{dm}{dt} = \dfrac{d^2}{6N_A \ell f^2}\sqrt{\dfrac{mRT}{p}}$.

3.2.2. CONDUCTIVITATEA TERMICA

Transferul de caldura prin conductie este fenomenul de propagare a caldurii din zonele cu temperatura mai mare spre cele mai reci. Acest proces se produce la corpuri încalzite neuniform, deci la care exista un **gradient de temperatura** pe care îl consideram pe directia axei x. În aceasta situatie temperatura are dependenta $T = T(x)$.

Suprafata S (fig. 3.5) este strabatuta de acelasi numar de molecule dintr-o parte în alta, dar energia moleculelor este diferita si apare un transfer de caldura pe directia axei Ox în timpul $\mathrm{d}t$:

$$\mathrm{d}Q = \frac{1}{6}\mathrm{d}n\left[W\left(x_0 - \langle l \rangle\right) - W\left(x_0 + \langle l \rangle\right)\right] =$$

$$= \frac{1}{6} n_0 \, dV \left[W\left(x_0 - \langle l \rangle\right) - W\left(x_0 + \langle l \rangle\right) \right]$$

sau

$$dQ = \frac{1}{6} n_0 \langle v \rangle S \, dt \left[W\left(x_0 - \langle l \rangle\right) - W\left(x_0 + \langle l \rangle\right) \right], \qquad (3.40)$$

unde $W\left(x_0 - \langle l \rangle\right)$ este energia medie a unei molecule care se deplaseaza de la stânga la dreapta si $W\left(x_0 + \langle l \rangle\right)$ este energia medie a unei molecule care se deplaseaza în sens invers si a caror forma corespunde relatiei (3.25). Având în vedere ca

$$C_V = \frac{i}{2} R = \frac{i}{2} k N_A \qquad (3.41)$$

si

$$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{C_V}{m_0 N_A}, \qquad (3.42)$$

unde C_V este caldura molara a gazului la volum constant, c_V este caldura specifica a gazului la volum constant si cu (3.31), relatia (3.25) devine

$$W = \frac{r \, c_V}{n_0} T \qquad (3.43)$$

si (3.40) se scrie:

$$dQ = \frac{1}{6} r \, c_V \langle v \rangle S \, dt \left[T\left(x_0 - \langle l \rangle\right) - T\left(x_0 + \langle l \rangle\right) \right]. \qquad (3.44)$$

Se dezvolta în serie temperaturile din (3.44) si se obtine:

$$dQ = \frac{1}{6} r \, c_V \langle v \rangle S \, dt \left[T\left(x_0\right) - \frac{dT}{dx} \langle l \rangle - T\left(x_0\right) - \frac{dT}{dx} \langle l \rangle \right]$$

sau

$$dQ = -\frac{1}{3} r \, c_V \, \langle v \rangle \langle l \rangle S dt \, \frac{dT}{dx}. \qquad (3.45)$$

Notând cu c **coeficientul de conductivitate termica**

$$c = \frac{1}{3} r \, \boldsymbol{c_V} \, \langle \mathbf{v} \rangle \langle l \rangle, \qquad (3.46)$$

fluxul de caldura $\boldsymbol{q}$ care reprezinta caldura transportata în unitatea de timp prin unitatea de suprafata

$$\boldsymbol{q} = \frac{\mathbf{d}\boldsymbol{Q}}{\boldsymbol{S}\,\mathbf{d}\boldsymbol{t}} \qquad (3.47)$$

din (3.45) devine **legea lui Fourier**:

$$\boldsymbol{q} = - c \frac{\mathbf{d}\boldsymbol{T}}{\mathbf{d}\boldsymbol{x}}, \qquad (3.48)$$

sau în general

$$\boldsymbol{q} = - c \, \text{Ñ} \boldsymbol{T}. \qquad (3.49)$$

Probleme:

1. Un capat al unei bare, mentinuta într-un învelis izolat termic, are temperatura T_1, iar celalalt T_2. Bara este formata din doua parti cu lungimile ℓ_1 , respectiv ℓ_2, având coeficientii de conductivitate termica c_1 si c_2. Determinati temperatura suprafetei de contact dintre cele doua portiuni.

R: $T = \dfrac{\dfrac{c_1 T_1}{\ell_1} + \dfrac{c_2 T_2}{\ell_2}}{\dfrac{c_1}{\ell_1} + \dfrac{c_2}{\ell_2}}$.

2. Stabiliti distributia temperaturii în spatiul dintre doi cilindri coaxiali cu razele R_1 si R_2 umplut cu o substanta conductoare termic daca temperaturile cilindrilor sunt constante si egale cu T_1, respectiv T_2. Sa se rezolve problema pentru cazul a doua sfere concentrice cu razele R_1 si R_2 si temperaturile T_1 si T_2.

R: a) $T = T_1 + (T_2 - T_1)\dfrac{\ln \dfrac{r}{R_1}}{\ln \dfrac{R_2}{R_1}}$; b) $T = T_1 + (T_2 - T_1)\dfrac{\dfrac{1}{R_1} - \dfrac{1}{r}}{\dfrac{1}{R_1} - \dfrac{1}{R_2}}$.

3.2.3. VÂSCOZITATEA GAZELOR

Vâscozitatea este fenomenul de transport care apare când parametrul variabil este **viteza de deplasare a diferitelor straturi de gaz *u*** între care iau nastere forte de frecare. În acest proces are loc un **transfer de impuls** de la straturile cu viteza mai mare la cele mai lente si care prin suprafata *S* (fig. 3.5) în intervalul $\mathrm{d}t$ este

$$\mathrm{d}p = \frac{1}{6} m_0 \, \mathrm{d}n \left[u\left(x_0 - \langle l \rangle\right) - u\left(x_0 + \langle l \rangle\right) \right]$$

sau

$$\mathrm{d}p = \frac{1}{6} m_0 n_0 \langle \mathrm{v} \rangle \mathrm{S} \, \mathrm{d}t \left[u\left(x_0 - \langle l \rangle\right) - u\left(x_0 + \langle l \rangle\right) \right] \qquad (3.50)$$

si care prin dezvoltarea în serie a vitezelor straturilor $u\left(x_0 - \langle l \rangle\right)$ si $u\left(x_0 + \langle l \rangle\right)$ si cu (3.31) devine:

$$\mathrm{d}p = -\frac{1}{3} r \, \langle \mathrm{v} \rangle \langle l \rangle \, \mathrm{S} \mathrm{d}t \, \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} . \qquad (3.51)$$

Având în vedere ca forta *F* este $F = \dfrac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}$, **densitatea fluxului de impuls** ce caracterizeaza acest proces este **tensiunea tangentiala**

$$s = \frac{F}{S} = \frac{\mathrm{d}p}{S \, \mathrm{d}t}, \qquad (3.52)$$

care din (3.51) are expresia **legii lui Newton a frecarii interne**:

$$s = -h \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}x} \tag{3.53}$$

cu

$$h = \frac{1}{3} r \langle v \rangle \langle l \rangle \tag{3.54}$$

coeficientul de vâscozitate.

Forma generala a legii lui Newton este

$$s = -h \tilde{\mathrm{N}} \boldsymbol{u} . \tag{3.55}$$

Din prezentarea fenomenelor de transport se poate trage o concluzie generala. Neuniformitatile care provoaca fenomenele de transport determina aparitia fortelor termodinamice si sub actiunea lor ia nastere o densitate de flux care este cantitatea de substanta, de energie sau de impuls care este transportata în unitatea de timp prin unitatea de suprafata dispusa perpendicular pe directia de transport. Când se anuleaza forta termodinamica, se anuleaza si fluxul termodinamic conjugat.

Conform legilor generale ale fenomenelor de transport (3.39), (3.49), (3.55), viteza de transport a unei marimi pe unitatea de suprafata este proportionala cu gradientul marimii variabile în regiunea suprafetei strabatute. Semnul minus din aceste legi arata ca transportul se face în sensul micsorarii marimii variabile, adica în sens invers gradientului ei.

Problema:

Sa se calculeze pentru doua gaze biatomice cu masele molare m_1 si m_2 si diametrele f_1 si f_2 aflate în aceleasi conditii de temperatura si presiune: a) raportul coeficientilor de difuzie; b) raportul coeficientilor de viscozitate; c) raportul coeficientilor de conductivitate termica.

R: a) $\frac{D_1}{D_2} = \frac{< l_1 >< v_1 >}{< l_2 >< v_2 >} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2$;

b) $\frac{h_1}{h_2} = \frac{D_1}{D_2} \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2 \cdot \frac{m_1}{m_2} = \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2 \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}$;

c) $\frac{c_1}{c_2} = \frac{h_1}{h_2} \frac{m_2}{h_1} = \left(\frac{f_2}{f_1} \right)^2 \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$.

3.3. FENOMENE MOLECULARE ÎN LICHIDE

Starea de agregare lichida este intermediara între cea gazoasa si cea solida si în ea se gasesc asemanari cu cele doua stari.

Într-un gaz, miscarea termica a moleculelor este o miscare libera pe un drum liber cu mult mai mare decât diametrul moleculelor. Energia cinetica medie a moleculelor este suficienta pentru a învinge fortele de atractie dintre molecule, ceea ce face ca acestea sa se raspândeasca si sa ocupe tot volumul incintei în care se afla. În lichide moleculele sunt mult mai apropiate si între ele se manifesta puternice forte de interactiune. Structura lichidelor se

deosebeste de structura corpurilor solide unde particulele care le compun (atomi, ioni) sunt dispuse în retele cristaline si ele vibreaza în jurul pozitiei de echilibru. În structura lichidului se gasesc goluri spre care se pot deplasa moleculele. Din acest motiv, moleculele de lichid vibreaza un timp în jurul unor pozitii de echilibru, dupa care îsi pot schimba aceste pozitii. Energia cinetica medie a miscarii termice a moleculelor de lichid nu poate învinge coeziunea dintre ele si deci lichidul are un volum propriu. Din lichid se desprind numai moleculele cu energie cinetica mare, determinând procesul de evaporare.

Comportarea lichidelor este conditionata de temperatura. Astfel, la temperaturi scazute, apropiate de punctul de solidificare, se aseamana cu solidele, iar la temperaturi înalte, în vecinatatea temperaturii de fierbere, se apropie de gaze.

3.3.1. TENSIUNEA SUPERFICIALA

Pentru o molecula din interiorul lichidului, datorita fortelor de coeziune care au toate directiile, forta sa rezultanta este nula si aceasta molecula se misca ca si cum ar fi libera. Moleculele aflate la suprafata lichidului, într-un strat mai mic decât raza sferei de actiune moleculara sunt actionate de o forta rezultanta orientata spre interiorul lichidului. Ca urmare, stratul superficial exercita asupra lichidului o presiune numita presiune interna.

Starea de echilibru a suprafetei libere a lichidului este aceea în care fortele determinate de stratul superficial sunt normale la suprafata. Daca nu actioneaza forte exterioare, sub actiunea fortelor care determina presiunea interna, suprafata lichidului este sferica.

Existenta presiunii interne din partea stratului superficial al lichidului asupra restului de lichid determina si o alta interpretare pentru forma sferica a suprafetei libere a lichidului. Asa cum se stie, pentru un volum dat, sfera are suprafata minima dintre toate corpurile geometrice. Deci tendinta lichidului de a lua forma sferica este corelata cu micsorarea suprafetei sale si din aceasta cauza actiunea fortelor care determina presiunea interna este analoga cu cea în care suprafata lichidului ar fi o membrana tensionata (întinsa) care tinde sa se strânga. Pentru a mentine membrana întinsa trebuie aplicata o forta la marginea ei, tangenta la suprafata lichidului, numita **forta de tensiune superficiala**. Aceasta forta este proportionala cu lungimea ℓ a marginii membranei si ea depinde de natura lichidului, astfel ca ea se scrie:

$$\boldsymbol{F} = s\,\ell, \tag{3.56}$$

unde s este coeficientul de tensiune superficiala si el este dependent de natura lichidului.

Daca aria membranei se modifica cu $\mathrm{d}S$, lungimea ℓ a membranei se deplaseaza paralel cu ea însasi pe distanta $\mathrm{d}x$ si forta de tensiune superficiala (3.56) efectueaza un lucru mecanic

$$dL = F\,\mathrm{d}x$$

sau

$$dL = s\,\ell\,\mathrm{d}x. \tag{3.57}$$

Deoarece $dS = \ell\, dx$, lucrul mecanic efectuat pentru modificarea suprafetei este

$$dL = s\ dS\ . \qquad (3.58)$$

3.3.2. FORMULA LUI LAPLACE

O proprietate importanta a presiunii interne o reprezinta dependenta ei de forma stratului superficial: plana sau curba (menisc convex sau menisc concav). Exprimarea matematica a acestei comportari este formula lui Laplace.

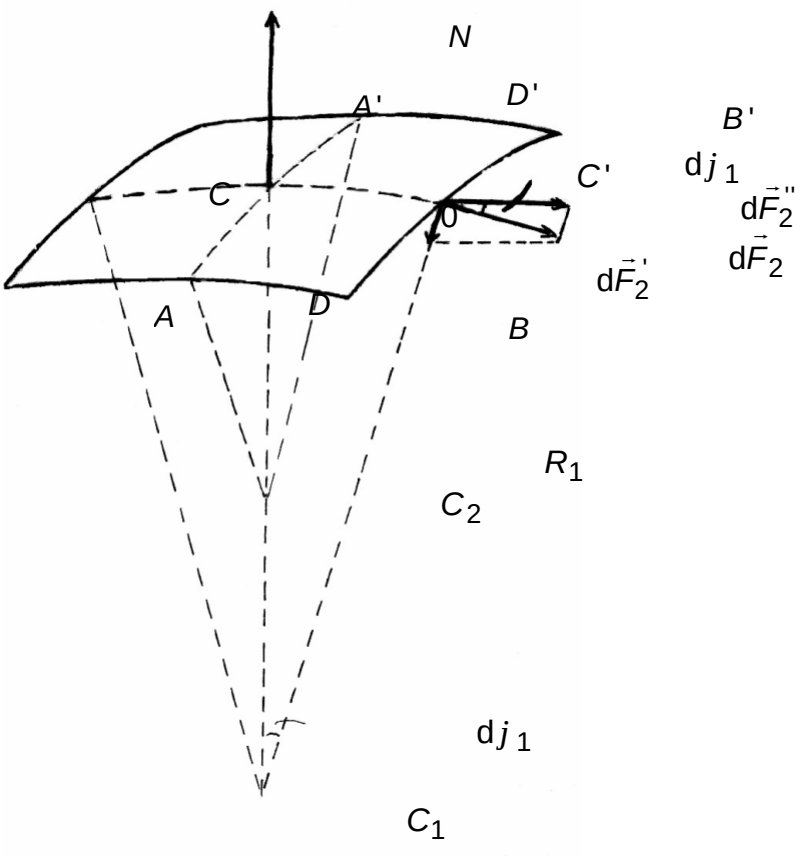


Fig. 3.6.

Se considera un lichid a carui suprafata este convexa si prin unul din punctele suprafetei O se ridica normala ON. Prin aceasta normala se duc doua planuri perpendiculare între ele care intersecteaza suprafata data obtinându-se sectiunile normale cu razele R_1 si R_2. În jurul punctului O se considera un element de suprafata dS care are forma unui dreptunghi curbiliniu ABB'A' (fig. 3.6) cu laturile de lungime $d\ell_1$ si $d\ell_2$ ($AB = d\ell_1$ si $BB' = d\ell_2$). Forta de tensiune superficiala care actioneaza asupra laturii BB',tangenta la arcul CC', dF_2 este

$$dF_2 = s\ d\ell_2\ . \qquad (3.59)$$

Se descompune aceasta forta în doua componente: una pe directia razei R_1 $\left(dF_2^{'}\right)$ si una perpendiculara pe normala ON $\left(dF_2^{''}\right)$, astfel ca

$$dF_2' = dF_2 \sin dj_1 \approx dF_2 \, dj_1. \qquad (3.60)$$

Dar

$$\frac{d\ell_1}{2} = R_1 \, dj_1. \qquad (3.61)$$

Din (3.59), (3.60) si (3.61) se obtine:

$$dF_2' = \frac{1}{2R_1} s \, d\ell_1 \, d\ell_2.$$

Dar $dS = d\ell_1 \, d\ell_2$, deci

$$dF_2' = s \frac{1}{2R_1} dS. \qquad (3.62)$$

Asupra laturii AA' actioneaza o componenta egala cu dF_2'. Procedând în mod analog se poate stabili forta care actioneaza asupra laturilor AB si respectiv A'B' si care este egala cu

$$dF_1' = s \frac{1}{2R_2} dS. \qquad (3.63)$$

Rezultanta acestor forte care actioneaza asupra elementului de suprafata a lichidului este

$$dF = 2dF_1' + 2dF_2' = s\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) dS \qquad (3.64)$$

si **presiunea cu care suprafata lichidului apasa asupra lichidului** este

$$\boldsymbol{p} = \frac{d\boldsymbol{F}}{d\boldsymbol{S}} = \pm s\left(\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{R_1}} + \frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{R_2}}\right), \qquad (3.65)$$

unde semnul plus corespunde meniscului convex, iar semnul minus meniscului concav. Relatia (3.65) este **formula lui Laplace** pentru presiunea cu care suprafata lichidului apasa asupra restului de lichid.

Daca suprafata lichidului este sferica $R_1 = R_2 = R$ si relatia (3.65) devine

$$\boldsymbol{p} = \frac{\boldsymbol{2}s}{\boldsymbol{R}}. \qquad (3.66)$$

Pentru o suprafata cilindrica $R_1 = \infty$ si $R_2 = R$, astfel ca

$$\boldsymbol{p} = \frac{s}{\boldsymbol{R}}. \qquad (3.67)$$

3.3.3. FENOMENE CAPILARE

La contactul între un corp solid si unul lichid exista doua feluri de interactii: o interactie între moleculele lichidului si cele ale solidului numita aderenta si o interactie între moleculele lichidului numita coeziune. Sunt posibile doua cazuri.

Când aderenta este mai mare decât coeziunea se considera o portiune dintr-un lichid la suprafata acestuia în contact cu un perete solid. Asupra acestei portiuni actioneaza forta de aderenta F_a perpendiculara pe

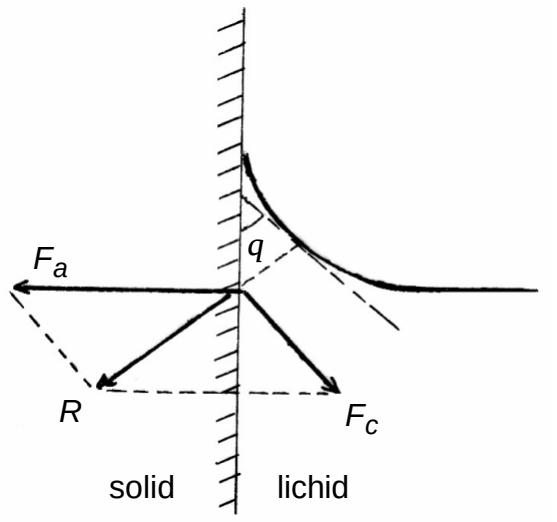


Fig. 3.7.

perete si o forta de coeziune F_c din partea restului de lichid si care are orientarea în planul bisector al unghiului diedru dintre suprafata libera a lichidului si suprafata solidului (fig. 3.7) deoarece moleculele de lichid sunt uniform distribuite în spatiu. Daca $F_a > F_c$, rezultanta acestor forte este îndreptata spre solid, iar suprafata lichidului care este perpendiculara pe aceasta forta rezultanta se va ridica pe peretele solid (lichidul uda corpul solid). Unghiul q între tangenta la suprafata lichidului si suprafata solidului este **unghiul de racord** q. În acest caz $q \le \frac{p}{2}$.

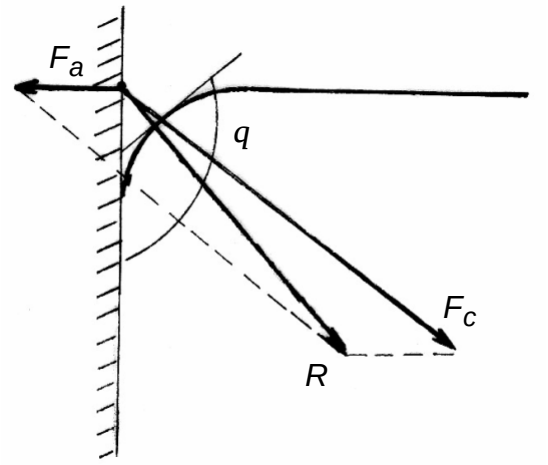


Fig. 3.8.

În al doilea caz $F_a < F_c$ si rezultanta acestor forte este îndreptata spre lichid si suprafata lichidului perpendiculara pe forta rezultanta prezinta o depresiune în contact cu solidul – lichidul nu uda solidul, iar unghiul de racord $q \ge \frac{p}{2}$ (fig. 3.8).

,Suprafata unui lichid care uda peretii si care se gaseste într-un tub cilindric îngust are forma concava (fig. 3.9a) iar a unui lichid care nu uda peretii are forma convexa (fig. 3.9b). Aceste suprafete se numesc meniscuri.

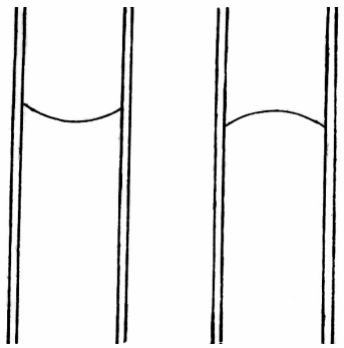


Fig. 3.9.

Sa consideram cazul unui **tub cilindric îngust de raza *r*** cufundat cu un capat într-un lichid care uda materialul tubului aflat într-un vas larg (fig. 3.10). Meniscul este concav si este aproximativ o calota sferica. Presiunea sub suprafata lichidului este data de (3.66), unde *R* este raza sferei din care face parte meniscul format de suprafata lichidului. **Lichidul se ridica în tub la o înaltime *h*** la care presiunea hidrostatica echilibreaza presiunea *p*.

Conditia de echilibru este

$$p = \frac{2s}{R} = r\,g\,h\,. \qquad (3.68)$$

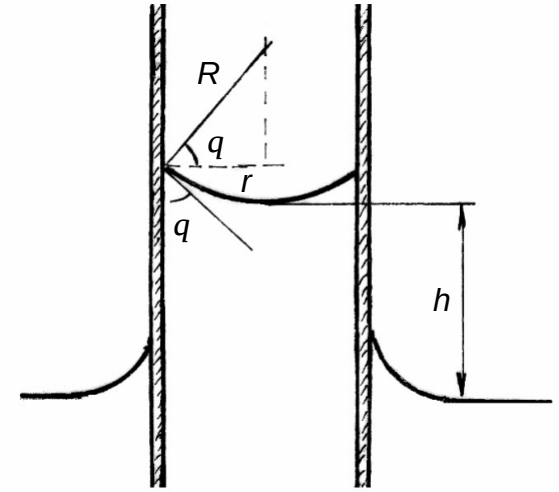


Fig. 3.10.

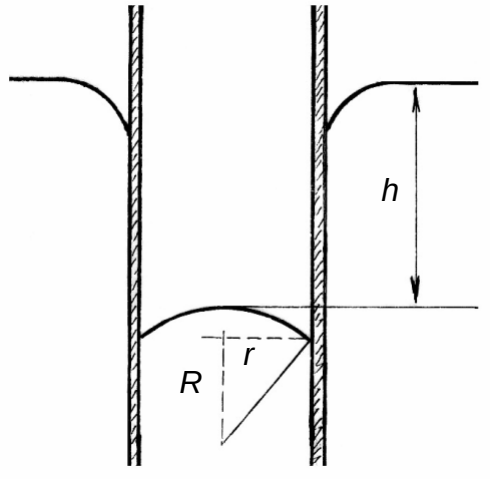


Fig. 3.11.

Daca q este unghiul de racord, $R = \frac{r}{\cos q}$ si înlocuind în (3.68) se obtine: $\boldsymbol{h = \frac{2s\ \cos q}{r\,g\,h}}$. (3.69)

Din (3.69) se vede ca **înaltimea *h* la care se ridica lichidul este cu atât mai mare cu cât raza tubului este mai mica**, deci ascensiunea lichidelor care uda materialul se observa mai ales în tuburi foarte înguste numite tuburi capilare.

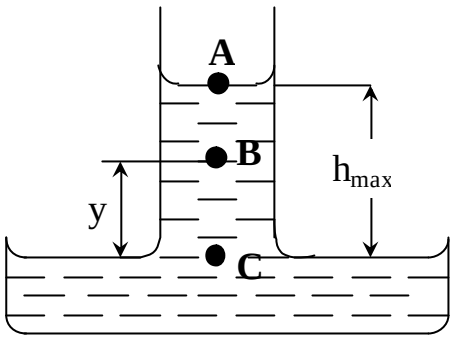
Daca lichidul nu uda materialul tubului, meniscul lichidului din tub este convex si nivelul lichidului în tub este sub nivelul restului de lichid din vas (fig. 3.11). Denivelarea *h* este data de aceeasi formula (3.69).

Probleme:

1. Un tub capilar cu raza r este introdus concentric în interiorul unui tub necapilar cu raza R în pozitie verticala într-un vas cu apa. Pâna la ce înaltime h urca apa între cele doua tuburi concentrice daca apa are densitatea r si coeficientul de tensiune superficiala este s ?

R: $h = \frac{2s}{(R-r)\,rg}$.

2. Un tub capilar cu diametrul d se introduce vertical într-un lichid care uda peretii tubului. Lichidul are densitatea r si coeficientul de tensiune superficiala s. Ce presiune este într-un punct oarecare aflat la nivelul $y < h_{max}$ deasupra nivelului lichidului din vasul în care se afla capilarul (vezi figura). (Presiunea atmosferica este p_0).



R: $p_B = p_o - \frac{4s}{d} + r\,g\,(h_{\max} - y) = p_0 - r\,g\,y$.

3. Un tub capilar deschis la ambele capete este cufundat într-un lichid de densitate r si având coeficientul de tensiune superficiala s. Se scoate tubul din lichid în pozitie verticala si se sufla usor prin capatul superior. Câte picaturi ies din tub?

R: se desprind doua picaturi.

IV. TERMODINAMICA

Continutul fundamental al termodinamicii îl reprezinta **studiul legilor ce guverneaza miscarea termica în sistemele aflate în echilibru**. Termodinamica studiaza **fenomenele la scara macroscopica** pornind de la legile sale numite **principii ale termodinamicii** la care se adauga rezultatele experimentale. Ea nu este legata de ipoteze asupra structurii concrete a sistemelor la care se refera si din aceasta cauza ea **nu poate dezvalui natura fenomenelor cercetate**.

4.1. SISTEM TERMODINAMIC. CARACTERISTICI

Sistemele pe care le studiaza termodinamica sunt formate dintr-un **numar mare de particule sau elemente**. Aceste elemente pot fi de natura foarte diferita: molecule, atomi, nuclee, nucleoni, electroni, dipoli electrici. Amestecuri din astfel de elemente formeaza de asemenea sisteme termodinamice.

Sistemul termodinamic este separat de exterior prin pereti sau **suprafete separatoare** care pot sau nu pot fi materializate. Interactia dintre sisteme se realizeaza prin intermediul acestor pereti. Tot ce nu face parte din sistem face parte din lumea exterioara sau **mediul exterior**.

Pentru ca un sistem sa poata fi studiat din punct de vedere termodinamic este necesar ca el sa fie **omogen**, adica proprietatile sale macroscopice sa fie aceleasi pe toata întinderea sa. Totalitatea factorilor macroscopici care caracterizeaza un sistem si raportul acestuia cu mediul exterior se numesc **parametri macroscopici** si dintre acestia fac parte: presiunea, volumul, temperatura, densitatea, modulul de elasticitate, concentratia, polarizarea, magnetizarea etc.

Starea sistemului, la un moment dat, poate fi caracterizata complet printr-un numar finit de parametri numiti **parametri de stare**. Cele mai multe dintre proprietatile sistemelor sunt caracterizate prin marimi care într-o anumita stare a sistemului au valori bine precizate. Între acesti parametri care caracterizeaza sistemele, unii pot fi independenti, iar între unii exista diferite relatii de dependenta.

Starea de echilibru este o stare în care proprietatile sistemului nu variaza în timp. O astfel de stare poate exista numai daca conditiile exterioare în care este situat sistemul sunt constante si ele în timp si este necesar ca sistemul sa fie închis într-o incinta cu pereti ficsi. **Sistemul** este **izolat** daca el **nu interactioneaza cu mediul exterior** ceea ce este realizabil daca peretii prezinta proprietati specifice.

Interactiunea sistemului cu mediul exterior conduce la un **schimb de energie între acestea**. Forma sub care se face acest schimb de energie este determinata de natura peretilor care separa sistemul de mediu. **Natura unui perete** este data de proprietatile sale de **permeabilitate**. Astfel, un **perete diaterm** este permeabil la caldura, în timp ce un perete impermeabil la caldura este un **perete adiabatic**. Un sistem închis într-o incinta adiabatica este **izolat termic**. Peretele care lasa sa treaca moleculele dintr-o anumita specie chimica este permeabil la acea componenta sau

semipermeabil. Daca în urma unei interactii exista o variatie a parametrului x_i , peretele este x_i - permeabil. De exemplu, un perete mobil este un perete permeabil la volum.

Un sistem izolat este un sistem **închis într-o incinta adiabatica impermeabila la orice parametru**. **Sistemul închis** este un sistem care se **afla într-o incinta impermeabila la materie**. Un perete poate poseda simultan mai multe proprietati. Anumite proprietati sunt însa incompatibile: un perete permeabil la materie este în mod necesar diaterm, el nu poate fi adiabatic.

Considerând **un sistem** într-o anumita stare, el **poate** în decursul timpului **sa evolueze catre alte stari datorita interactiei sale cu un alt sistem sau datorita fortelor sale interne**. Daca sistemul este izolat, evolutia sa este determinata numai de actiunea fortelor interne, procesul efectuat fiind un proces natural si în urma lui sistemul atinge o stare de echilibru termodinamic. Aceasta constatare se numeste uneori **„principiul general al termodinamicii”** si ea se enunta astfel: ***un sistem izolat ajunge totdeauna dupa un interval de timp în stare de echilibru termodinamic si nu poate iesi de la sine din aceasta stare***.

Procesul definit printr-**o succesiune de stari de echilibru** este numit **proces cvasistatic**. În realitate, nici un proces fizic nu realizeaza aceasta conditie. Dar daca viteza de desfasurare a procesului este atât de mica încât în orice moment sistemul sa poata ajunge la echilibru, procesul poate fi considerat cvasistatic. Deoarece **într-un proces natural starea initiala nu este o stare de echilibru**, înseamna ca în decursul unui proces cvasistatic sistemul interactioneaza în mod obligatoriu cu un alt sistem. Procesele cvasistatice sunt numite adesea **procese reversibile** deoarece **ele pot trece printr-o succesiune de stari atât în sens direct cât si în sens invers**.

4.2. ECHILIBRUL TERMIC. PRINCIPIUL ZERO AL TERMODINAMICII

Se considera doua sisteme A si B aflate fiecare dintre ele, independent, în stare de echilibru si se pun în contact în asa fel încât fiecare sa poata actiona asupra celuilalt, dar fiecare sa fie izolat de mediul ambiant (fig. 4.1).

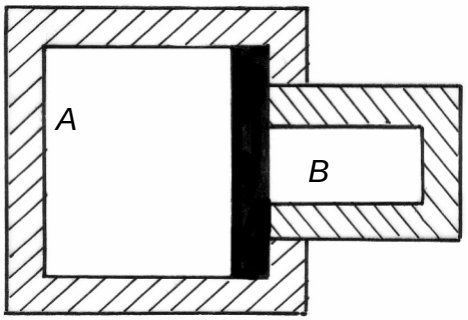


Fig. 4.1.

Peretele despartitor între sistemele A si B este diaterm, deci permite transferul de caldura, dar împiedica schimbul de masa si orice interactiune mecanica, electrica sau magnetica. Înainte de realizarea contactului, cele doua sisteme se afla de obicei în stari diferite. În momentul realizarii sistemului compus A+B, suprasistemul obtinut nu mai este în stare de echilibru. Aceasta poate fi

pusa în evidenta experimental prin masurarea presiunii în cele doua subsisteme A si B înainte si dupa realizarea contactului constatându-se o variatie a presiunilor p_A si p_B care se fixeaza dupa un timp când se stabileste un echilibru în suprasistemul A+B. Tipul de interactiune care se realizeaza prin peretele diaterm este o interactiune termica numita schimb de caldura si echilibrul stabilit în suprasistemul A+B se numeste echilibru termic.

În continuare se considera doua sisteme A si B separate printr-un perete adiabatic, dar fiecare dintre ele aflându-se în contact cu un al treilea sistem C prin intermediul unor pereti diatermi, întregul ansamblu fiind înconjurat de un perete adiabatic (fig. 4.2). Între sistemele A si B nu poate avea loc transfer de caldura dar între A si C, respectiv B si C, este permis schimbul de caldura.

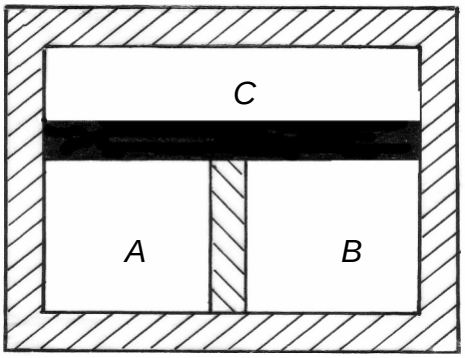


Fig. 4.2.

Cele doua sisteme A si B vor atinge echilibrul termic cu al treilea sistem C si nu se produce nici o modificare în starea acestora daca peretele adiabatic care separa sistemele A si B este înlocuit cu un perete diaterm. Acest fapt experimental poate fi enuntat astfel: **doua sisteme aflate în echilibru termic cu al treilea se afla în echilibru între ele si proprietatea starilor de echilibru este proprietatea de tranzitivitate**.

Din considerentele facute rezulta ca pentru a caracteriza starea de echilibru termodinamic a unui sistem, este necesara **o marime care**, ca rezultat al schimbului de caldura **se egaleaza pentru toate sistemele aflate în contact termic**. Aceasta marime care exprima starea miscarii interne într-un sistem în echilibru, având aceeasi valoare pentru toate partile unui sistem compus este **temperatura**. Proprietatea de **tranzitivitate a echilibrului termodinamic si** proprietatea de **existenta a temperaturii ca functie univoca de stare au caracter de postulat**. Cele doua proprietati poarta numele de postulatele termodinamicii si **ansamblul lor** este cunoscut sub denumirea de **principiul zero al termodinamicii**.

4.3. PRINCIPIUL ÎNTÂI AL TERMODINAMICII

4.3.1. ENERGIA INTERNA. LUCRUL MECANIC. CALDURA

În toate consideratiile termodinamicii un rol important îl joaca **energia interna *U*** care **reprezinta energia în interiorul sistemului**. Din aceasta energie nu fac parte energia cinetica a miscarii sale ca un întreg si energia potentiala într-un câmp extern. Microscopic, energia interna este suma energiilor cinetice si potentiale de interactie a particulelor componente. Energia interna este o marime aditiva, întelegând prin aceasta ca valoarea ei

pentru întregul sistem este egala cu suma valorilor energiei interne a fiecarei parti a sistemului

$$U_{\text{sistem}} = \sum_{i=1}^{n} U_i \ ,$$

unde *n* este numarul de parti a sistemului.

Cantitatea de energie interna a unui sistem nu se poate cunoaste deoarece nu putem aduce sistemul într-o stare lipsita complet de energie, dupa care sa-i dam energie în cantitati bine determinate. Din punct de vedere termodinamic nu intereseaza originea acestei energii fiindca nu este importanta cunoasterea valorii absolute a ei, ci numai cunoasterea variatiei sale în cursul diverselor transformari.

Energia interna *U* este un parametru de stare care caracterizeaza un sistem termodinamic. **Variatia ei** la trecerea dintr-o stare în alta **indica schimbul de energie cu mediul exterior** care se realizeaza prin efectuarea unui lucru mecanic sau prin schimb de caldura.

Lucrul mecanic este masura schimbului de energie între sistem si mediu **ca urmare a unei interactiuni mecanice**, în timp ce masura **schimbului energetic ca urmare a unei interactiuni termice este caldura**.

Lucrul mecanic se datoreaza unor forte care se exercita între sistem si mediu si conceptul este preluat în termodinamica din mecanica. În sensul mecanicii, o forta $\vec{F}$ care actionând asupra unui corp deplaseaza punctul de aplicatie cu $\mathrm{d}\vec{r}$ efectueaza asupra corpului respectiv lucrul mecanic elementar dat de relatia:

$$d\,L = \vec{F}\,\mathrm{d}\vec{r}\ . \qquad (4.1)$$

Lucrul mecanic al presiunii la o variatie a volumului unui fluid ideal care se destinde se determina cunoscând ca forta $\mathrm{d}\vec{F}$ care actioneaza asupra elementului de arie $\mathbf{d}\boldsymbol{S}$ este:

$$\mathrm{d}\vec{F} = p\ \mathrm{d}\vec{S}\,, \qquad (4.2)$$

unde *p* este presiunea fluidului, si

$$\mathrm{d}V = \mathrm{d}\vec{S}\cdot\mathrm{d}\vec{r} \qquad (4.3)$$

reprezinta variatia volumului fluidului. Înlocuind (4.2) si (4.3) în (4.1) se obtine:

$$d\,\boldsymbol{L} = \boldsymbol{p}\ \mathbf{d}\boldsymbol{V}\ , \qquad (4.4)$$

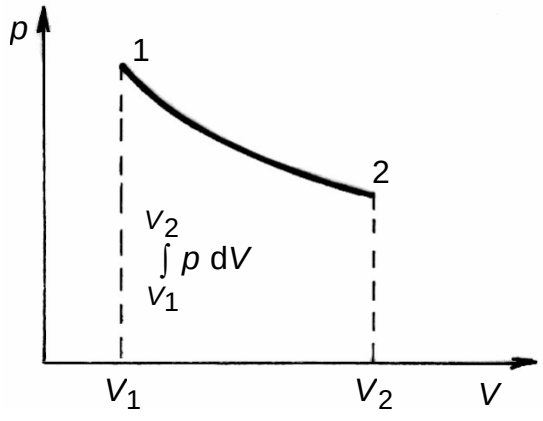


Fig. 4.3.

relatie care este aplicabila si la gazele ideale.

Lucrul mecanic de dilatare a sistemului care trece din starea caracterizata prin volumul V_1 la o alta stare caracterizata prin volumul V_2, daca starile prin care trece sistemul în cursul variatiei volumului sunt situate pe curba procesului între punctele 1 si 2 din figura 4.3, este egal cu:

$$L_{1-2} = \int_{V_1}^{V_2} p\, dV \qquad (4.5)$$

si **este reprezentat** în diagrama (p,V) **prin aria hasurata situata sub curba de transformare**. Asa cum se poate vedea din fig. 4.4, acest lucru mecanic nu depinde numai de parametrii starilor 1 si 2, ci si de drumul pe care se realizeaza procesul de dilatare, valoarea integralei din (4.5) depinzând de drumul (A, B sau C) în lungul caruia se produce dilatarea. Deci, **lucrul mecanic** de dilatare **este dependent de transformare**.

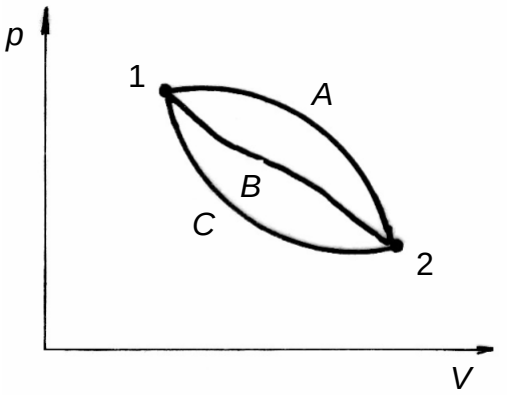


Fig. 4.4.

Caldura elementara dQ este legata de **schimbul de energie** între sistem si corpurile înconjuratoare **prin intermediul miscarii termice**, schimb care este **posibil numai daca sistemul nu este izolat adiabatic** si deci el determina o modificare a starii sistemului. Deci, la fel cu lucrul mecanic, caldura este diferita de zero numai într-un proces, pe care îl urmeaza sistemul termodinamic. Caldura este forma de transmitere a energiei care se face fie prin contact direct între corpuri (conductie, convectie), fie prin transport radiativ de energie, ea reprezentând energia schimbata de sistem fara variatia parametrilor externi.

Conventional, caldura este pozitiva daca sistemul primeste caldura de la corpurile exterioare si este negativa când este cedata de sistem mediului exterior.

4.3.2. ECUATIA PRIMULUI PRINCIPIU AL TERMODINAMICII SI CONSECINTELE LUI

Un sistem termodinamic care interactioneaza cu corpurile din mediul înconjurator realizeaza cu acestea un **schimb de energie prin modificarea parametrilor externi** ai sistemului si **prin intermediul miscarii termice**, schimb **în urma caruia energia interna *U* a sistemului se modifica**. Daca variatia energiei interne U a sistemului este infinitezimala dU (ca urmare a modificarii infinitezimale a starii macroscopice a sistemului), ea poate fi scrisa în general sub forma

$$dU = dQ + dL' . \qquad (4.6)$$

Aceste afirmatii împreuna cu exprimarea cantitativa sub forma relatiei (4.6) reprezinta continutul **primului principiu al termodinamicii**.

Daca în expresia (4.6), dL' reprezinta lucrul mecanic efectuat de fortele exterioare aplicate sistemului, se poate considera si lucrul mecanic dL efectuat de fortele cu care sistemul actioneaza asupra corpurilor exterioare. Având în vedere ca $dL' = -dL$, relatia (4.6) devine

$$d\,\boldsymbol{Q} = \mathbf{d}\boldsymbol{U} + d\,\boldsymbol{L}\,. \qquad (4.7)$$

Scris sub aceasta forma, **primul principiu al termodinamicii se enunta** în felul urmator: **caldura transmisa unui sistem serveste la marirea energiei sale interne si la efectuarea de lucru mecanic** de fortele cu care sistemul actioneaza asupra mediului înconjurator.

Energia interna U este o marime de stare, deci $\mathrm{d}U$ este o diferentiala totala exacta, pe când L si Q nu sunt marimi de stare, valorile pe care le iau într-o transformare, dintr-o stare initiala într-o stare finala depind de modul în care s-a realizat transformarea si deci simbolul d atasat lor arata ca expresia lor diferentiala nu este o diferentiala totala exacta.

Principiul întâi al termodinamicii are o **aplicabilitate vasta**, pentru toate cazurile în care starile initiala si finala sunt stari de echilibru termodinamic. **Pentru un proces finit**, exprimarea primului principiu al termodinamicii se scrie

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{U_2} - \boldsymbol{U_1} + \boldsymbol{L}\,, \qquad (4.8)$$

unde U_1 este energia interna a starii initiale, iar U_2 este energia interna a starii finale.

Ecuatiile (4.7), respectiv (4.8) constituie **un caz particular al legii generale a conservarii energiei**.

Din formularea generala (4.7) sau (4.8) a primului principiu al termodinamicii se obtin cazurile particulare:

a) Daca sistemul este închis într-o incinta adiabatica, el nu schimba caldura cu mediul exterior, deci $Q = 0$ si relatia (4.8) devine:

$$U_1 - U_2 = L\,. \qquad (4.9)$$

Relatia (4.9) evidentiaza faptul ca la un sistem izolat adiabatic care trece din starea 1 în starea 2, lucrul mecanic efectuat este independent de felul în care are loc transformarea, depinzând numai de starile extreme si lucrul mecanic se efectueaza pe seama energiei sale interne. În starea initiala sistemul are energia interna U_1, deci lucrul mecanic se efectueaza cel mult pâna când energia sa interna se epuizeaza. Rezultatul arata ca un sistem nu poate efectua lucru mecanic fara a primi ceva din exterior, deci arata imposibilitatea ca o masina sa se miste perpetuu, adica imposibilitatea realizarii unui perpetuum mobile numit de speta întâia.

b) Daca trecerea de la starea 1 la starea 2 se realizeaza ca rezultat exclusiv al unui contact termic, deci $L = 0$, relatia (4.8) devine:

$$Q = U_2 - U_1 \qquad (4.10)$$

sau din (4.7)

$$d\,Q = \mathrm{d}U\,, \qquad (4.11)$$

care arata ca pentru o astfel de transformare, caldura schimbata este o diferentiala totala exacta, deci ea nu depinde de felul transformarii.

c) Într-un proces ciclic, starea finala coincide cu starea initiala, deci $U_2 = U_1$ si (4.8) ia forma $Q = L$, care exprima **echivalenta din punct de vedere cantitativ a lucrului efectuat cu schimbul de caldura**. Din aceasta cauza, adesea primul principiu este numit principiul echivalentei.

d) Daca sistemul evolueaza izolat, neschimbând nici caldura, nici lucru mecanic ($Q = 0$, $L = 0$) cu mediul exterior, din relatia (4.8) rezulta ca energia lui interna ramâne constanta.

e) Daca sistemul termodinamic este un fluid caruia i se pot neglija efectele datorate variatiilor suprafetei care îl separa de mediul exterior, lucrul mecanic este cel dat de relatia (4.4). Pentru transformari la volum constant (izocore) $d\,L = 0$, respectiv $L = 0$ si din (4.8)

$$Q = U_2 - U_1. \tag{4.12}$$

f) Daca transformarea se realizeaza **la presiune constanta** (izobara), este convenabil sa se introduca functia de stare

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{U} + \boldsymbol{pV}\,, \tag{4.13}$$

numita entalpia sistemului, deci:

$$\mathbf{d}\boldsymbol{H} = \mathbf{d}\boldsymbol{U} + \boldsymbol{p}\,\mathbf{d}\boldsymbol{V}\,,$$

care cu (4.4) devine

$$\mathbf{d}\boldsymbol{H} = \mathbf{d}\boldsymbol{U} + d\,\boldsymbol{L} = d\,\boldsymbol{Q}\,. \tag{4.14}$$

Integrând (4.14) se obtine:

$$\boldsymbol{H_2} - \boldsymbol{H_1} = \boldsymbol{Q}\,. \tag{4.15}$$

În aceste ultime doua exemple, caldura schimbata de sistem nu depinde de starile intermediare ale transformarii.

4.3.3. CAPACITATI CALORICE SI CALDURI LATENTE

Capacitatea calorica reprezinta caldura necesara pentru a modifica temperatura sistemului cu un grad si se exprima printr-o relatie de tipul

$$\boldsymbol{C} = \frac{d\,\boldsymbol{Q}}{\mathbf{d}\boldsymbol{T}}\,. \tag{4.16}$$

Definitia data nu este completa deoarece caldura $d\,Q$ este dependenta de modul în care are loc transformarea. Între capacitatile calorice mai importante sunt **capacitatea calorica la volum constant**

$$\boldsymbol{C_V} = \left(\frac{d\,\boldsymbol{Q}}{\mathbf{d}\boldsymbol{T}}\right)_{\boldsymbol{V}} \tag{4.17}$$

si **capacitatea calorica la presiune constanta**

$$\boldsymbol{C_p} = \left(\frac{d\,\boldsymbol{Q}}{\mathbf{d}\boldsymbol{T}}\right)_{\boldsymbol{p}}\,. \tag{4.18}$$

Marimile de tipul

$$l_{\boldsymbol{V}} = \left(\frac{d\,\boldsymbol{Q}}{\mathbf{d}\boldsymbol{V}}\right)_{\boldsymbol{T}} \tag{4.19}$$

$$l_{\boldsymbol{p}} = \left(\frac{d\,\boldsymbol{Q}}{\mathbf{d}\boldsymbol{p}}\right)_{\boldsymbol{T}} \tag{4.20}$$

se numesc **calduri latente de variatie a parametrului** $\boldsymbol{V}$ în relatia (4.19) **si respectiv de variatie a parametrului** $\boldsymbol{p}$ în (4.20), ele indicând posibilitatea ca **sistemul sa schimbe izoterm caldura cu mediul exterior**.

Având în vedere ecuatia calorica $U = U(V,T)$

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{4.21}$$

pe care înlocuind-o în ecuatia primului principiu al termodinamicii (4.7), în care lucrul mecanic elementar este de forma (4.4), se obtine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = \left(\frac{dQ}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{dQ}{\partial V}\right)_T - p\right]\mathrm{d}V . \quad (4.22)$$

Introducând marimile date de (4.17) si (4.19), relatia (4.22) devine:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V = C_V \ \mathrm{d}T + \left[l_V - p\right]\mathrm{d}V . \quad (4.23)$$

Identificând coeficientii lui $\mathrm{d}T$ si respectiv $\mathrm{d}V$ din cei doi membri se obtin:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (4.24)$$

si

$$l_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p . \quad (4.25)$$

Pentru o transformare oarecare, caldura molara este data de (4.16), care mai poate fi scrisa:

$$C = \left(\frac{dQ}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{dQ}{\partial V}\right)_T \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}, \quad (4.26)$$

care este echivalenta cu

$$C = C_V + l_V \ \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} . \quad (4.27)$$

Considerând expresia entalpiei data de (4.13) rezulta

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p \ \mathrm{d}V + V \ \mathrm{d}p$$

sau

$$\mathrm{d}H = dQ + V \ \mathrm{d}p . \quad (4.28)$$

Entalpia este o functie

$$H = H(T, p) \quad (4.29)$$

deci

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p . \quad (4.30)$$

Relatia (4.28) este echivalenta cu

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = \left(\frac{dQ}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{dQ}{\partial p}\right)_T + V\right]\mathrm{d}p \quad (4.31)$$

în care înlocuind (4.18) si (4.20) se obtine:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p = C_p \ \mathrm{d}T + \left[l_p + V\right]\mathrm{d}p . \quad (4.32)$$

Din (4.32) rezulta:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (4.33)$$

si

$$l_{\boldsymbol{p}} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{p}}\right)_{\boldsymbol{T}} - \boldsymbol{V}\,. \tag{4.34}$$

Din (4.31), prin identificare se poate scrie

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{d\,Q}{\partial T}\right)_p \tag{4.35}$$

care cu (4.7) devine

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p . \tag{4.36}$$

Introducând (4.33), (4.24) si (4.25) în (4.36) se obtine relatia

$$C_p = C_V + l_V\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p , \tag{4.37}$$

care este identica cu (4.27).

Daca sistemul este **un gaz ideal**, se stie ca $\boldsymbol{U} = \boldsymbol{U}(\boldsymbol{T})$. Deci din (4.25) rezulta ca $l_V = p$ si deoarece

$$pV = RT$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T}\right)_p = \frac{R}{p}$$

care introduse în (4.37) conduc la

$$\boldsymbol{C_p} = \boldsymbol{C_V} + \boldsymbol{R}\,, \tag{4.38}$$

care este **relatia lui Robert Mayer**.

Relatiile (4.23) si respectiv (4.32) pot fi scrise si în alta forma:

$$\mathrm{d}U = C_V\ \mathrm{d}T + \left(l_V - p\right)\mathrm{d}V \tag{4.39}$$

si

$$\mathrm{d}H = C_p\ \mathrm{d}T + \left(l_p + V\right)\mathrm{d}p \tag{4.40}$$

din care rezulta importanta cunoasterii constantelor de material, realizabila pe cale experimentala. Astfel, prin cunoasterea acestor constante prin integrarea relatiei (4.39) se determina variatia energiei interne a sistemului, iar prin integrarea relatiei (4.40) se stabileste variatia entalpiei sistemului. Stabilirea teoretica a variatiei acestor functii de stare, care nu pot fi masurate direct, constituie singura sursa de informatie despre acestea.

4.3.4. PROCESE TERMODINAMICE POLITROPE. CAZURI PARTICULARE

Se considera un sistem simplu care este un gaz ideal caracterizat de parametrii *V*, *T*, *p*. Legatura functionala între acesti parametri într-un proces reprezinta **ecuatia procesului respectiv**.

Într-un proces politrop caldura molara este constanta

$\boldsymbol{C}$ = **const.** ,

deci

$$d\,\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{C}\ \mathbf{d}\boldsymbol{T}\,. \tag{4.41}$$

Cu (4.41) si (4.24) ecuatia primului principiu al termodinamicii (4.7) devine

$$C\ \mathrm{d}T = C_V\ \mathrm{d}T + p\ \mathrm{d}V\ . \qquad (4.42)$$

Pentru un gaz ideal ecuatia de stare conduce la

$$p\ \mathrm{d}V + V\ \mathrm{d}p = R\ \mathrm{d}T\ , \qquad (4.43)$$

care cu (4.42) da **ecuatia diferentiala a politropiei**

$$\boldsymbol{n}\,\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{V}}{\boldsymbol{V}} + \frac{\mathrm{d}\,\boldsymbol{p}}{\boldsymbol{p}} = \boldsymbol{0}\,, \qquad (4.44)$$

unde s-a notat cu

$$\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{C} - \boldsymbol{C_p}}{\boldsymbol{C} - \boldsymbol{C_V}} \qquad (4.45)$$

indicele politropiei.

Prin integrarea ecuatiei (4.44) se obtine

$$\boldsymbol{pV^{\,n}} = \textbf{const.}\,, \qquad (4.46)$$

care este **ecuatia politropiei pentru gazul ideal**.

Procesele pentru care $C = 0$, adica $d\,Q = 0$ sunt **procese adiabate** si pentru acestea (4.45) devine

$$\boldsymbol{n} = \frac{\boldsymbol{C_p}}{\boldsymbol{C_V}} = g\ , \qquad (4.47)$$

iar (4.44) este

$$g\,\frac{\mathrm{d}V}{V} + \frac{\mathrm{d}p}{p} = 0 \qquad (4.48)$$

din care rezulta **ecuatia lui Poisson a adiabatei**.

$$\boldsymbol{pV^{\,g}} = \textbf{const.} \qquad (4.49)$$

În procesele adiabatice, deoarece $d\,Q = 0$,

$$\mathrm{d}U = -d\,L\,,$$

deci lucrul mecanic efectuat în decursul procesului este

$$L_{1-2} = -\int_1^2 \mathrm{d}U = -\int_{T_1}^{T_2} C_V\ \mathrm{d}T = C_V\,(T_1 - T_2\,). \qquad (4.50)$$

Un alt caz particular de proces politrop pentru un gaz ideal îl constituie **procesul izoterm**, adica $\mathrm{d}T = 0$, caruia îi corespunde $C = \infty$, deci, din (4.45) rezulta $n = 1$ si ecuatia diferentiala (4.44) devine $\dfrac{\mathrm{d}p}{p} + \dfrac{\mathrm{d}V}{V} = 0$, care prin integrare conduce la $\boldsymbol{pV} = \textbf{const.}$, care este **ecuatia Boyle – Mariotte**. Deoarece $\mathrm{d}T = 0$ si $U = U(T\,)$, rezulta si $\mathrm{d}U = 0$, astfel ca ecuatia primului principiu al termodinamicii devine $d\,Q = d\,L$.

Aceasta ultima relatie pune în evidenta faptul ca pentru mentinerea temperaturii si a energiei interne constante este necesar ca daca asupra sistemului se efectueaza lucru mecanic, acesta sa cedeze caldura sau sa absoarba caldura daca el efectueaza lucru mecanic.

Deoarece pentru un gaz ideal monoatomic capacitatile calorice C_V si C_p nu depind de temperatura si sunt constante pentru acest gaz, si numai pentru el, procesele izocor si izobar sunt totodata politrope.

Pentru procesul izocor $V = \text{const.}$, deci $dL = p\,\mathrm{d}V = 0$, astfel ca ecuatia primului principiu al termodinamicii devine $\mathrm{d}U = dQ = C_V\,\mathrm{d}T$, sau prin integrare $\Delta U = C_V (T_2 - T_1)$.

În procesul izobar $C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$, din care rezulta $\mathrm{d}H = dQ = C_p\,\mathrm{d}T$ sau prin integrare $\Delta H = C_p (T_2 - T_1)$.

Probleme:

1. Un gaz ideal biatomic se destinde dupa legea $p = aV$, unde $a = const.$, de la volumul V_1 pâna la volumul $V_2 = 2V_1$. Sa se calculeze caldura molara în aceasta transformare.

R: $C = 3R$.

2. Caldura molara a unui gaz ideal biatomic depinde de temperatura dupa legea $C = a + bT^2$ în care *a* si *b* sunt constante. Sa se determine legatura dintre volumul si temperatura gazului.

R: $VT^{\frac{a}{R}-\frac{5}{2}} e^{b\frac{T^2}{2}} = \text{const}.$

3. Capacitatea termica a unui gaz perfect variaza în decursul unei transformari conform legii $C = \frac{a}{T}$, unde a este o constanta. Sa se determine: a) lucrul mecanic efectuat de un kmol de gaz când acesta se încalzeste de la temperatura T_1 la temperatura $T_2 = 2T_1$; b) ecuatia acestei transformari.

R: a) $L = a \ln 2 - C_V T_1$; b) $V^R T^{C_V} e^{\frac{a}{T}} = const.$

4. Un mol de gaz ideal al carui exponent adiabatic este g parcurge un proces în care presiunea gazului variaza în functie de temperatura dupa legea $p = aT^a$, unde *a* si a sunt constante. Determinati: a) lucrul mecanic efectuat de gaz daca temperatura lui creste cu ΔT; b) capacitatea calorica a gazului în acest proces; c) pentru ce valori ale lui α capacitatea calorica devine negativa?

R: a) $L = (1 - a)R\Delta T$; b) $C = R\left(\frac{g}{g-1} - a\right)$; c) $a > \frac{g}{g-1}$.

5. Un gaz ideal cu exponentul adiabatic g sufera un proces în care energia sa interna depinde de volum dupa legea $U = aV^a$, unde *a* si a sunt constante. Determinati: a) lucrul mecanic efectuat de gaz în decursul încalzirii când energia sa interna creste cu ΔU; b) capacitatea calorica a gazului în acest proces.

R: a) $L = \frac{g-1}{a}\Delta U$; b) $C = R\left[\frac{a+g-1}{a(g-1)}\right]$.

4.4. PRINCIPIUL AL DOILEA AL TERMODINAMICII

Conform primului principiu al termodinamicii este posibil orice proces care este în acord cu el, adica în care se respecta legea conservarii energiei. cu toate acestea, practica a demonstrat ca unele laturi ale proceselor naturale, în general, si ale proceselor fizice, în special, desi respecta primul principiu al termodinamicii nu se pot realiza. De exemplu, caldura trece întotdeauna de la un corp cu temperatura mai mare la altul cu temperatura mai mica, dar procesul invers nu se produce niciodata de la sine (fara consum de energie). La fel, un gaz care ocupa initial numai o parte din volumul unui vas, datorita difuziei se va extinde în întreg volumul vasului. Procesul invers ca un gaz sa se concentreze numai într-o parte a volumului vasului nu se petrece niciodata de la sine.

Experienta arata ca procesele naturale se desfasoara întotdeauna într-un sens bine determinat, iar principiul întâi nu da nici o explicatie pentru nerealizarea în natura a anumitor procese, precum si a sensului bine determinat de desfasurare a proceselor naturale. Toate laturile proceselor naturale respecta primul principiu al termodinamicii, dar desfasurarea lor nu este controlata de el. Insuficientele primului principiu al termodinamicii reclama formularea altui principiu care sa controleze aceste aspecte ale proceselor naturale si care sa-l completeze. Apare astfel necesitatea formularii celui de-al doilea principiu al termodinamicii.

Formularea generala a principiului al doilea al termodinamicii fara sa se apeleze la diverse tipuri de procese, a fost data de Clausius prin introducerea unui concept nou, entropia, care a permis stabilirea unui criteriu cantitativ pentru sensul de desfasurare a proceselor naturale si pentru starea de echilibru a unui sistem.

4.4.1. TRANSFORMARI CICLICE MONOTERME SI BITERME. TEOREMELE LUI CARNOT

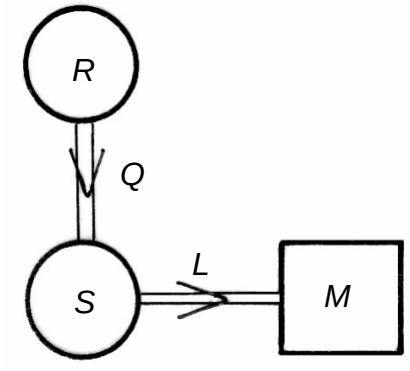


Fig. 4.5.

Din punct de vedere istoric al doilea principiu al termodinamicii a aparut în urma studiului efectuat de S. Carnot asupra lucrului mecanic al masinilor termice, studiu care avea scopul de a îmbunatati randamentul acestor masini. Cu aceasta ocazie s-au stabilit doua teoreme care împreuna sunt echivalente cu al doilea principiu a termodinamicii.

Masina termica este un sistem termodinamic care, pe baza unui proces ciclic, transforma caldura în lucru mecanic.

Cea mai simpla masina termica este formata dintr-o sursa de caldura *R*, sistemul *S* care functioneaza ciclic si sistemul mecanic *M* (fig. 4.5). Sistemul *S* transforma caldura preluata de la sursa de caldura *R* în lucru mecanic *L* pe care îl preia sistemul mecanic *M*. Din cele trei sisteme cuplate se formeaza sistemul total izolat.

Aplicam principiul întâi sistemului *S*

$$d\,Q = \mathrm{d}U + d\,L$$

si respectiv pentru întreg ciclul sistemului *S*

$$\oint d\,Q = \oint \mathrm{d}U + \oint d\,L\,. \qquad (4.51)$$

Deoarece *U* este o marime de stare, integrala ciclica $\oint \mathrm{d}U = 0$, deci

$$Q = L\,, \qquad (4.52)$$

unde $Q = \oint d\,Q$ si $L = \oint d\,L$.

Pentru satisfacerea relatiei (4.52) sunt posibile doua cazuri:

a) $Q < 0$, $L < 0$, deci pentru a avea loc transformarea, sistemul a primit lucru mecanic si a degajat o cantitate de caldura.

b) $Q > 0$, $L > 0$, este cazul în care sistemul a efectuat lucru mecanic primind caldura de la sursa unica de caldura. Daca s-ar putea realiza o transformare de acest tip s-ar realiza, practic, o masina cu miscare perpetua, sursa de caldura fiind, de exemplu, mediul ambiant. Experienta a aratat imposibilitatea realizarii unei astfel de masini. Deci într-o transformare monoterma închisa nu se poate efectua lucru mecanic.

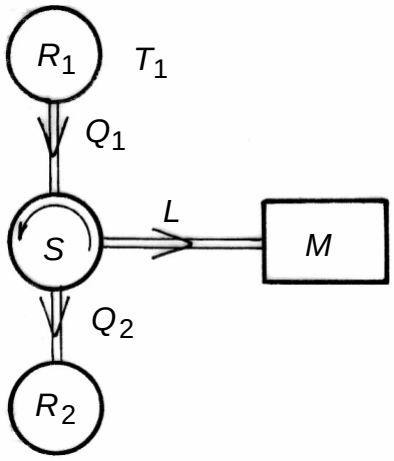


Fig. 4.6.

Pentru a avea sanse de a obtine lucru mecanic prin transformarea caldurii pe baza unui proces ciclic, este necesar sa se adauge la instalatia considerata înca o sursa de caldura la o alta temperatura (fig. 4.6).

Daca Q_1 este caldura primita de la sursa calda (cea care are temperatura mai mare) si Q_2 este caldura primita de la sursa rece, cu temperatura mai scazuta, relatia (4.52) devine

$$Q_1 + Q_2 = L\,, \qquad (4.53)$$

unde *L* este lucrul mecanic efectuat de sistem în transformarea respectiva.

Experienta a aratat ca pentru ca sistemul sa efectueze lucru mecanic exista numai posibilitatea $\boldsymbol{Q_1 > 0}$, $\boldsymbol{Q_2 < 0}$, a carei enuntare constituie **formularea primara a principiului al doilea al termodinamicii**. Pentru ca un sistem sa poata efectua lucru mecanic primind caldura într-o transformare în ciclu, el trebuie sa primeasca caldura de la o sursa calda si sa cedeze o parte din caldura primita unei surse reci. Un sistem care efectueaza lucru mecanic pe aceasta cale, constituie **un motor termic**.

Randamentul sistemului care lucreaza ca motor termic **este raportul între lucrul mecanic si caldura primita** Q_1:

$$h = \frac{L}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1}. \qquad (4.54)$$

În expresia (4.54) s-a avut în vedere faptul ca o parte din caldura primita Q_1 este transformata în lucru mecanic pe care îl efectueaza sistemul, iar restul, egal cu $|Q_2|$ este de asemeni cedat în exterior sursei reci. Deci

$$L = Q_1 - |Q_2|. \qquad (4.55)$$

Pentru ca ciclul descris de sistemul care lucreaza ca motor termic sa fie reversibil, sistemul trebuie sa schimbe caldura cu fiecare sursa (termostat) când temperatura sistemului este infinit vecina cu cea a sursei respective. Aceasta înseamna ca sistemul primeste caldura suferind o transformare izoterma la temperatura T_1 a sursei calde si cedeaza caldura în lungul unei a doua transformari izoterme la temperatura T_2 a sursei reci. Între cele doua temperaturi sistemul evolueaza în lungul unor transformari în care nu schimba caldura cu exteriorul, deci în cursul unor transformari adiabate. Un asemenea ciclu reprezentat în figura 4.7, este un **ciclu Carnot**.

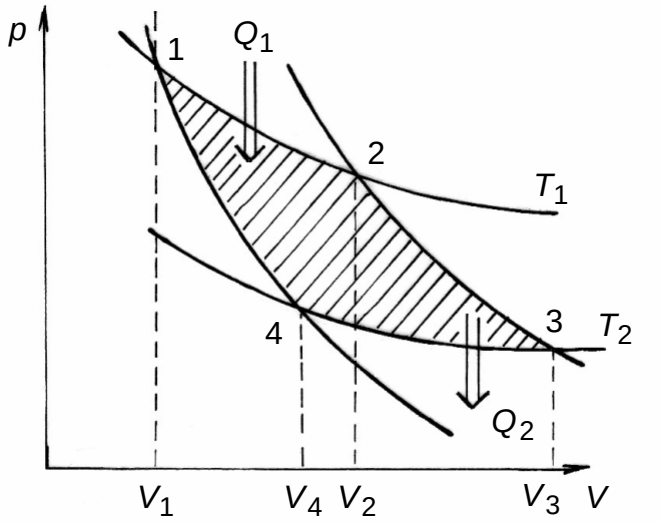


Fig. 4.7.

Considerând ca sistemul evolueaza ca un gaz perfect, vom calcula caldura primita de sistem si lucrul mecanic efectuat de acesta în cursul celor patru transformari. Pentru un kmol de gaz, pe transformarea 1–2 si respectiv 3–4:

$$L_{12} = RT_1 \ln\frac{V_2}{V_1} = Q_1, \qquad (4.56)$$

$$L_{34} = RT_2 \ln\frac{V_4}{V_3} = -RT_2 \ln\frac{V_3}{V_4}. \qquad (4.57)$$

În lungul adiabatelor lucrul mecanic se efectueaza pe seama variatiei de energie interna si daca U_1 este energia interna la temperatura T_1, iar la T_2 energia interna este U_2:

$$L_{23} = U_1 - U_2, \tag{4.58}$$

$$L_{41} = U_2 - U_1. \tag{4.59}$$

Pentru transformarile adiabatice 2–3 si 4–1 pot fi scrise ecuatiile

$$T_1 \cdot V_2^{g-1} = T_2 \cdot V_3^{g-1},$$

$$T_1 \cdot V_1^{g-1} = T_2 \cdot V_4^{g-1},$$

din care rezulta

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \tag{4.60}$$

Lucrul mecanic total, efectuat în întreg ciclul este

$$L = L_{12} + L_{23} + L_{34} + L_{41} \tag{4.61}$$

care conduce la

$$L = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}. \tag{4.62}$$

Înlocuind (4.56) si (4.62) în expresia randamentului, se obtine:

$$h = \frac{L}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{4.63}$$

sau cu (4.54)

$$h = \mathbf{1} - \frac{|\boldsymbol{Q_2}|}{\boldsymbol{Q_1}} = \mathbf{1} - \frac{\boldsymbol{T_2}}{\boldsymbol{T_1}}. \tag{4.64}$$

Din relatia (4.64) rezulta **prima teorema a lui Carnot**, conform careia **randamentul teoretic al unui motor termic** care functioneaza dupa un ciclu Carnot **nu depinde de natura sistemului care evolueaza** (substanta de lucru), **ci numai de temperaturile T_1 si T_2 ale celor doua surse de caldura**. Rezulta ca toate ciclurile Carnot care evolueaza între aceleasi temperaturi au acelasi randament.

Daca temperaturile celor doua surse (termostate) sunt T_1, respectiv T_2, prima teorema a lui Carnot poate fi concretizata relatia

$$\frac{\boldsymbol{Q_1}}{|\boldsymbol{Q_2}|} = \boldsymbol{f}(\boldsymbol{T_1}, \boldsymbol{T_2}), \tag{4.65}$$

unde $f(T_1, T_2)$ este o functie universala, aceeasi pentru toate sistemele si care depinde numai de scara de temperaturi aleasa si care daca se are în vedere (4.64) este:

$$f(T_1, T_2) = \frac{T_1}{T_2}. \tag{4.66}$$

Randamentul real al unui sistem care se transforma dupa ciclul Carnot **este mai mic decât randamentul teoretic** dat de relatia (4.64) din cauza pierderilor de caldura prin procese nereversibile. Aceasta ultima afirmatie reprezinta continutul celei de-**a doua teoreme a lui Carnot** care poate fi enuntata în felul urmator: **randamentul unei masini ireversibile este mai mic decât randamentul unei masini reversibile**.

$$h_{\mathbf{irev}} < h_{\mathbf{rev}}. \tag{4.67}$$

4.4.2. ENTROPIA

Din (4.65) si (4.66) rezulta ca pentru un ciclu Carnot reversibil este adevarata relatia:

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2} \tag{4.68}$$

care este echivalenta cu

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0\,. \tag{4.69}$$

Relatia (4.69) arata ca pentru un sistem care se transforma dupa un ciclu Carnot, suma câturilor dintre cantitatile de caldura primita si temperaturile termostatelor respective, numite **calduri reduse**, este nula. Rezultatul este valabil pentru orice transformare ciclica reversibila biterma.

Daca ciclul ar consta din n transformari izoterme carora le corespund sursele de caldura la temperaturile $T_1, T_2, ..., T_n$, prin defalcarea ciclului în $(n-1)$ cicluri Carnot se va stabili în mod analog relatia

$$\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{Q_i}{T_i} \right)_{rev} = 0\,. \tag{4.70}$$

Relatia obtinuta (4.70) se numeste egalitatea lui Clausius pentru transformari ciclice, politerme si reversibile, ea constituind o generalizare a relatiei (4.69). Aceasta relatie (4.70) poate fi extinsa pentru orice ciclu reversibil si arbitrar (fig. 4.8) daca se împarte ciclul în cicluri Carnot elementare trasând o familie de adiabate apropiate indefinit, care despart ciclul într-un ansamblu de fâsii cum este fâsia ABCD. Pe fiecare fâsie se delimiteaza câte un ciclu Carnot elementar trasând prin punctele A si C izotermele AB_1 si CD_1. La limita, ciclul reversibil infinit mic ABCD este echivalent cu ciclul Carnot elementar AB_1CD_1 aflat în cuprinsul sau.

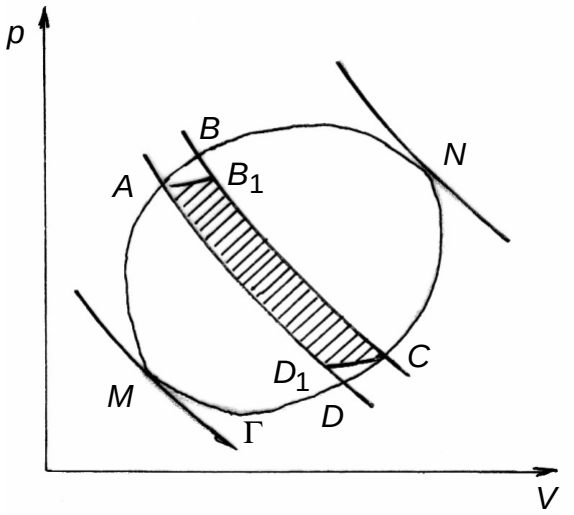


Fig. 4.8.

Deoarece ciclul reversibil Γ poate fi înlocuit într-o infinitate de cicluri Carnot, el poate fi parcurs cu ajutorul unei infinitati de surse de caldura ale caror temperaturi variaza infinit de putin una în raport cu alta, sistemul care parcurge ciclul Γ intrând succesiv în echilibru cu ele. Pentru fiecare ciclu Carnot elementar se poate aplica relatia (4.69) sub forma:

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0\,. \tag{4.71}$$

Integrând relatia între punctele M si N se obtine:

$$\int_{MAN} \frac{dQ_1}{T_1} + \int_{NDM} \frac{dQ_2}{T_2} = 0 . \qquad (4.72)$$

Suma acestor integrale este o integrala de-a lungul unei linii închise pentru o transformare dupa in ciclu reversibil:

$$\oint \frac{d\boldsymbol{Q}_{\mathbf{rev}}}{\mathbf{T}} = \mathbf{0} . \qquad (4.73)$$

Relatia obtinuta **(4.73)** este generalizarea egalitatii lui Clausius (4.70), ea reprezentând **expresia matematica a celui de al doilea principiu al termodinamicii**.

Considerând trecerea unui sistem din starea 1 în starea 2 prin transformarea reversibila reprezentata prin curba Γ_1 si apoi revenirea sistemului în starea initiala 1 prin transformarea reversibila pe curba Γ_2 (fig. 4.9), cele doua transformari succesive alcatuiesc un ciclu reversibil si relatia (4.73) se scrie:

$$\oint \frac{dQ_{rev}}{T} = \int_{\Gamma_1} \frac{dQ_{rev}}{T} + \int_{\Gamma_2} \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 \qquad (4.74)$$

sau

$$\int_{\Gamma_1} \frac{dQ_{rev}}{T} - \int_{\Gamma'_2} \frac{dQ_{rev}}{T} = 0 . \qquad (4.75)$$

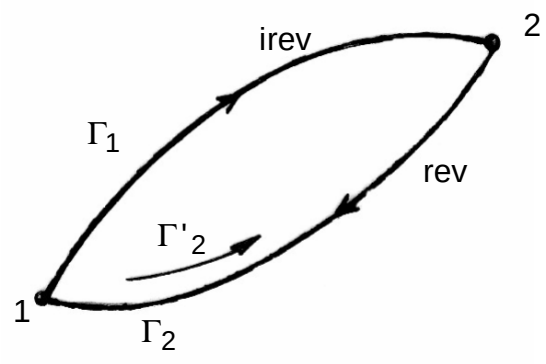


Fig. 4.9.

Faptul ca integrala $\int \frac{dQ_{rev}}{T}$ de la starea 1 la starea 2 este independenta de drum, arata ca expresia de sub integrala este diferentiala totala exacta a unei **functii de stare *S*, numita entropie**.

$$\mathbf{d}\boldsymbol{S} = \frac{d\boldsymbol{Q}}{\boldsymbol{T}} \qquad (4.76)$$

Deoarece dQ nu este o diferentiala totala exacta, rezulta ca $\frac{1}{T}$ are rolul unui factor integrant pentru caldura. Din (4.76) rezulta ca **variatia de entropie în cursul unei transformari reversibile între doua stari** 1 si 2 depinde numai de starea initiala si cea finala si se exprima prin:

$$\boldsymbol{S_2} - \boldsymbol{S_1} = \int_{\mathbf{1}}^{\mathbf{2}} \frac{d\boldsymbol{Q}_{\boldsymbol{rev}}}{\boldsymbol{T}} . \qquad (4.77)$$

Existenta entropiei ca functie de stare împreuna cu relatia (4.76) exprima continutul principiului al doilea al termodinamicii pentru procese reversibile. Din relatia (4.77) se constata ca într-o transformare reversibila în decursul careia sistemul primeste caldura, entropia creste, ea scade daca sistemul cedeaza caldura. O transformare în cursul careia

entropia se mentine constanta se numeste izoentropica. O astfel de transformare este transformarea adiabatica.

Relatia (4.76) scrisa sub forma

$$d\,Q = T\ \mathrm{d}S \qquad (4.78)$$

evidentiaza asemanarea cu

$$d\,L = p\ \mathrm{d}V$$

fapt care atesta natura comuna a celor doua marimi: ambele exprima schimbul de energie între sistem si mediul ambiant. În (4.78), T reprezinta parametrul intensiv al transmiterii caldurii (forta generalizata termica), iar S este parametrul extensiv al transmiterii de caldura (coordonata generalizata).

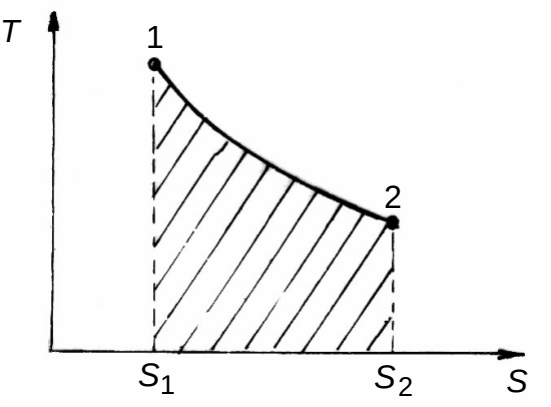


Fig. 4.10.

Folosim pentru reprezentarea transformarii diagrama $T - S$, si diagrama entropica sau termica (fig. 4.10), aria hasurata de sub curba care reprezinta transformarea este caldura schimbata de sistem:

$$Q = \int d\,Q = \int_{S_1}^{S_2} T\ \mathrm{d}S\,.$$

Functia de stare – **entropia** – a carei existenta pentru un sistem în echilibru este afirmata de principiul al doilea al termodinamicii, nu este o marime intuitiva, ea poate fi calculata, dar **nu poate fi masurata direct**.

Probleme:

1. Sa se arate ca entropia creste când un gaz ideal este încalzit de la temperatura T_1 la temperatura $T_2 = 4T_1$, fie pe cale izobara, fie pe cale izocora. Sa se demonstreze ca la încalzirea izobara cresterea de entropie este de g ori mai mare decât la încalzirea izocora.

R: a) $\Delta S_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_p}{T} = \int_{T_1}^{4T_1} \frac{nC_p dT}{T} = nC_p \ln 4$;

b) $\Delta S_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ_V}{T} = \int_{T}^{4T_1} \frac{nC_V dT}{T} = nC_V \ln 4$;

c) $\frac{\Delta S_p}{\Delta S_V} = \frac{C_p}{C_V} = g$.

2. Sa se determine variatia de entropie a unei cantitati de gaz perfect biatomic care se dilata pe politropa $pV^2 = const.$ de la un volum V_1 la un volum $V_2 = 2V_1$.

R: $\Delta S = nC_V \int_{T_1}^{\frac{T_1}{2}} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{2V_1} \frac{dV}{V} = -\frac{3}{2} nR \ln 2 .$

3. O transformare ciclica este formata din doua izobare corespunzator presiunilor *p* si *2p* si doua izocore corespunzator volumelor *V* si *2V*. Considerând sistemul un gaz ideal, sa se demonstreze ca în transformarea 123 si 143 variatiile de entropie sunt egale în timp ce caldurile schimbate cu exteriorul sunt diferite.

R: a) $\Delta S_{123} = nC_p \ln 2 - nC_V \ln 2 = nR \ln 2 ,$

$$\Delta S_{143} = \Delta S_{14} + \Delta S_{43} = \int_{T_1}^{T_4} \frac{nC_V dT}{T} + \int_{T_4}^{T_3} \frac{nC_p dT}{T} =$$

$$= -nC_V \ln 2 + nC_p \ln 2 = nR \ln 2 ;$$

b) $Q_{123} = nC_p T_1 - nC_V T_1 = nRT_1 ,$

$$Q_{143} = -nC_V \frac{T_1}{2} + nC_p \frac{T_1}{2} = \frac{nRT_1}{2} .$$

4.4.3. EXPRESIA CELUI DE-AL DOILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII PENTRU O TRANSFORMARE IREVERSIBILA

Din relatia (4.67), care reprezinta teorema a doua a lui Carnot si care stabileste ca randamentul unei masini termice care functioneaza dupa un ciclu ireversibil este mai mic decât randamentul unei masini reversibile rezulta ca

$$L_{\text{irev}} < L_{\text{rev}} . \tag{4.79}$$

Deoarece

$$h_{\text{rev}} = \frac{L_{\text{rev}}}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{4.80}$$

si

$$h_{\text{irev}} = \frac{L_{\text{irev}}}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} , \tag{4.81}$$

rezulta

$$L_{\text{rev}} = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \tag{4.82}$$

si

$$L_{\text{irev}} = Q_1 - |Q_2| . \tag{4.83}$$

Din (4.79), (4.82) si (4.83) rezulta

$$Q_1 - |Q_2| < Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \tag{4.84}$$

care este echivalenta cu

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{|Q_2|}{T_2}, \tag{4.85}$$

care devine

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0. \tag{4.86}$$

Extinzând relatia (4.86) pentru un ciclu ireversibil arbitrar (procedând ca în § 4.4.2), prin descompunerea unui ciclu ireversibil în cicluri ireversibile elementare, se obtine:

$$\oint \frac{d\,\boldsymbol{Q}_{\mathbf{irev}}}{\mathbf{T}} < \mathbf{0} \tag{4.87}$$

numita **inegalitatea lui Clausius**, care îndeplineste pentru transformarile ireversibile acelasi rol ca relatia (4.73) pentru transformarile reversibile.

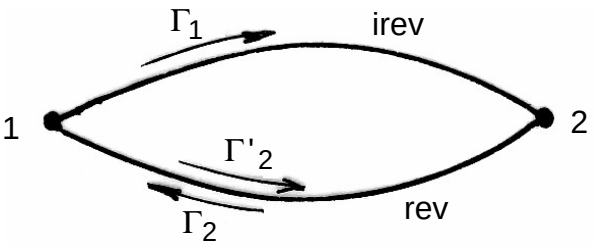


Fig. 4.11.

Consideram o transformare ireversibila Γ_1 de trecere din starea 1 în starea 2, continuata cu o transformare reversibila Γ_2 din starea 2 în starea 1 (fig. 4.11). Ansamblul transformarilor Γ_1 si Γ_2 constituie un ciclu Γ ireversibil caruia i se poate aplica inegalitatea lui Clausius (4.87). Integrala din (4.87) poate fi descompusa în suma:

$$\oint \frac{d\,Q_{\text{irev}}}{T} = \int_{\Gamma_1} \frac{d\,Q_{\text{irev}}}{T} + \int_{\Gamma_2} \frac{d\,Q_{\text{rev}}}{T} < 0 \tag{4.88}$$

sau

$$\int_{\Gamma_1} \frac{d\,Q_{\text{irev}}}{T} - \int_{\Gamma_2'} \frac{d\,Q_{\text{rev}}}{T} < 0. \tag{4.89}$$

Deoarece

$$\int_{\Gamma_2'} \frac{d\,Q_{\text{rev}}}{T} = S_2 - S_1, \tag{4.90}$$

relatia (4.89) devine:

$$\int_{\mathbf{1}}^{\mathbf{2}} \frac{d\,\boldsymbol{Q}_{\mathbf{irev}}}{\mathbf{T}} < \boldsymbol{S_2} - \boldsymbol{S_1}. \tag{4.91}$$

Relatia (4.91) reprezinta **al doilea principiu al termodinamicii pentru o transformare ireversibila**. Din aceasta relatie se vede ca pentru transformarile adiabatice ireversibile

$$S_2 > S_1 \tag{4.92}$$

deci, **în cursul unei transformari reale, entropia unui sistem izolat termic nu poate decât sa creasca**. Aceasta proprietate exprima al doilea principiu al termodinamicii pentru procese ireversibile.

Evolutia unui sistem fizic izolat nu se face în orice sens, ci **exista un sens preferential, acesta conducând la cresterea entropiei**. Sistemul izolat nu poate reveni de la sine în stari anterioare de entropie mai mica deoarece aceasta ar însemna o evolutie în sensul descresterii entropiei, fapt interzis de al doilea principiu al termodinamicii.

Combinând (4.73) si (4.87) rezulta

$$\oint \frac{d\boldsymbol{Q}}{\boldsymbol{T}} \leq \mathbf{0} \qquad (4.93)$$

expresie **adevarata pentru orice proces ciclic**. Pentru o transformare oarecare a sistemului, la trecerea sa din starea initiala 1 în starea finala 2, conform relatiilor (4.77) si (4.91) se poate scrie:

$$\int_{\mathbf{1}}^{\mathbf{2}} \frac{d\boldsymbol{Q}}{\boldsymbol{T}} \leq \boldsymbol{S_2} - \boldsymbol{S_1} = \Delta \boldsymbol{S}\,, \qquad (4.94)$$

astfel ca diferenta $\boldsymbol{S_2} - \boldsymbol{S_1} - \int_{\mathbf{1}}^{\mathbf{2}} \frac{d\boldsymbol{Q}}{\boldsymbol{T}}$ reprezinta masura ireversibilitatii procesului.

Combinând (4.78) cu (4.7) care reprezinta primul principiu al termodinamicii se obtine relatia

$$T\ \mathrm{d}S = \mathrm{d}U + dL \qquad (4.95)$$

care reprezinta o alta forma pentru principiul al doilea al termodinamicii. Pentru procese ireversibile

$$d\boldsymbol{Q} < \boldsymbol{T}\ \mathbf{d}\boldsymbol{S}$$

si relatia (4.95) ia forma generala

$$\boldsymbol{T}\ \mathbf{d}\boldsymbol{S} \geq \mathbf{d}\boldsymbol{U} + d\boldsymbol{L} \qquad (4.96)$$

numita **relatia fundamentala a termodinamicii**, unde semnul egal se refera la un proces reversibil, iar semnul > la un proces ireversibil.

Problema:

Folosind inegalitatea din Clausius, demonstrati ca toate ciclurile care au aceeasi T_{max} si aceeasi T_{min} au randamentul mai mic decât ciclul Carnot cu aceleasi T_{max} si T_{min}.

R: $1-\frac{T_{min}}{T_{max}} > 1-\frac{Q_2}{Q_1}$.

4.4.4. SENSUL FIZIC AL ENTROPIEI. ENTROPIA SI PROBABILITATEA

Conform celui de al doilea principiu al termodinamicii **procesele ireversibile se desfasoara** într-un asemenea mod **încât entropia sistemului** de corpuri care participa la proces **sa creasca**. Valoarea maxima a entropiei este atinsa când sistemul ajunge în starea de echilibru. Ireversibilitatea proceselor este legata de faptul ca **trecerea spre starea de echilibru este cea mai probabila** fata de orice alta tranzitie spre o alta stare. Din aceasta cauza au loc numai acele tranzitii în urma carora sistemul

trece dintr-o stare mai putin probabila într-o stare mai probabila. Exista deci asemanarea între comportarea entropiei si a probabilitatii si este firesc sa se realizeze o legatura între entropia sistemului într-o stare termodinamica oarecare si probabilitatea de realizare a starii, legatura care a fost stabilita de Boltzmann.

Orice stare a sistemului poate fi caracterizata prin **numarul modurilor în care se realizeaza starea** respectiva, adica prin **probabilitatea termodinamica *w***. Deci, probabilitatea termodinamica a unei stari macroscopice este numarul de stari microscopice distincte care realizeaza starea macroscopica data.

Din cele prezentate rezulta ca între entropie si probabilitatea termodinamica exista o legatura directa, adica entropia este o functie de probabilitatea termodinamica:

$$\boldsymbol{S = f(w)}. \tag{4.97}$$

Pentru a determina forma functiei *f*, se considera doua sisteme termodinamice independente caracterizate prin valorile entropiei S_1 si S_2 si ale probabilitatii termodinamice w_1 si w_2, deci pentru fiecare sistem sunt valabile relatii de tipul (4.97):

$$\begin{aligned} S_1 &= f(w_1), \\ S_2 &= f(w_2). \end{aligned} \tag{4.98}$$

Daca se asociaza cele doua sisteme termodinamice, astfel încât sa formeze un singur sistem, entropia sistemului format este

$$S = S_1 + S_2 \tag{4.99}$$

$$w = w_1 \cdot w_2 \tag{4.100}$$

deoarece probabilitatea totala a sistemului este egala cu produsul probabilitatilor partiale când evenimentele sunt independente. Substituind (4.97) si (4.98) în (4.99) si (4.100) se obtine:

$$S = f(w_1) + f(w_2) = f(w_1 \cdot w_2). \tag{4.101}$$

Derivând (4.101) o data în raport cu w_1 si apoi în raport cu w_2 rezulta

$$f'(w_1 \cdot w_2) \cdot w_2 = f'(w_1), \tag{4.102}$$

$$f'(w_1 \cdot w_2) \cdot w_1 = f'(w_2). \tag{4.103}$$

Înmultind (4.102) cu w_1 si (4.103) cu w_2 se constata ca

$$f'(w_1) \cdot w_1 = f'(w_2) \cdot w_2 = \text{const.} \tag{4.104}$$

Generalizând se poate scrie $f'(w) \cdot w = \text{const.} = k$ sau

$$f'(w) = \frac{k}{w} \tag{4.105}$$

unde ***k* este constanta lui Boltzmann**.

Diferentiind relatia (4.97)

$$\mathrm{d}S = f'(w)\,\mathrm{d}w \tag{4.106}$$

care cu (4.105) ia forma:

$$\mathrm{d}S = k\frac{\mathrm{d}w}{w}. \tag{4.107}$$

Integrând se obtine relatia

$$S = k\ \ln w + S_0 \tag{4.108}$$

numita **legea lui Boltzmann** care **leaga entropia unui sistem de probabilitatea termodinamica** a starii lui. În (4.108), S_0 este constanta de integrare si daca se alege $S_0 = 0$,

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{k}\ \ln \boldsymbol{w}\ . \qquad (4.109)$$

Când un sistem izolat evolueaza marindu-si entropia, formula lui Boltzmann (4.109) arata ca se produce o crestere a probabilitatii termodinamice. Astfel, formula lui Boltzmann explica sensul fizic al principiului al doilea al termodinamicii: un sistem izolat evolueaza totdeauna spre un maxim de entropie deoarece el are tendinta naturala de a trece din stari mai putin probabile în stari mai probabile.

Practica atesta ideea ca **între entropie si dezordine exista o corelatie directa** deoarece **tranzitia din starea de ordine în cea de dezordine este foarte probabila** si usoara. Sistemul ajuns în starea de dezordine, de la sine, sau sub influenta acelorasi factori de dezordine, **nu mai revine la forma initiala sau în starea ordonata**. Aceasta **tranzitie nu este imposibila**, dar **este** extrem de **putin probabila**. În felul acesta, **entropia** se mai poate considera ca **o masura a dezordinii unui sistem termodinamic**.

Dupa principiul al doilea al termodinamicii, entropia unui sistem izolat în transformare creste, atingând un maxim la sfârsitul transformarii când sistemul ajunge în stare de echilibru. Revenirea sistemului în stari anterioare, interzisa de principiul al doilea al termodinamicii nu este absolut imposibila. Prin procese numite fluctuatii entropia unui sistem se poate micsora. Deci revenirea sistemului izolat la starea initiala nu este imposibila, ci numai improbabila. Aceasta dezvaluie caracterul special al principiului al doilea, el **nu are o valabilitate absoluta**, fiind aplicabil pentru sistemele formate dintr-un numar foarte mare de particule. Prin **caracterul sau statistic**, principiul al doilea al termodinamicii se deosebeste fundamental de **principiul întâi** care are o **valabilitate absoluta**.

4.4.5. FUNCTII CARACTERISTICE ÎN TERMODINAMICA

Metoda potentialelor termodinamice sau a functiilor caracteristice a fost creata de Gibbs, fiind o metoda analitica care se bazeaza pe ecuatia fundamentala a termodinamicii (4.96) si care permite introducerea unor **functii de stare**, numite **potentiale termodinamice**. Variatia acestor potentiale la modificarea starii este o diferentiala totala exacta si cu aceasta se pot stabili ecuatiile necesare pentru analiza fenomenului respectiv. Cunoasterea unui potential termodinamic permite obtinerea ecuatiilor termica si respectiv calorica de stare precum si a proprietatilor sistemelor termodinamice corespunzatoare acestor ecuatii, deci **functiile caracteristice contin toate proprietatile termice si calorice ale sistemului**. Se considera starile de echilibru ale sistemelor termodinamice si transformarile reversibile care sunt, de fapt, succesiuni continue de stari de echilibru. Daca sistemul este un fluid ideal ecuatia fundamentala (4.96) are forma:

$$T\ \mathrm{d}S = \mathrm{d}U + p\ \mathrm{d}V\ . \qquad (4.110)$$

Starea sistemului este determinata cu ajutorul a doua categorii de parametri.

a) Energia interna

Când **variabilele independente sunt *S* si *V***, pentru determinarea celorlalte variabile, pe lânga relatia (4.110) mai este necesara cunoasterea energiei interne ca functie de aceste variabile:

$$\boldsymbol{U} = \boldsymbol{U}(\boldsymbol{S},\boldsymbol{V}). \tag{4.111}$$

Diferentiind aceasta functie

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V \tag{4.112}$$

si comparând-o cu (4.110) adusa la forma $\mathbf{d}\boldsymbol{U} = \boldsymbol{T}\ \mathbf{d}\boldsymbol{S} - \boldsymbol{p}\ \mathbf{d}\boldsymbol{V}$ se determina variabilele termice

$$\boldsymbol{T} = \left(\frac{\boldsymbol{\partial U}}{\boldsymbol{\partial S}}\right)_{\boldsymbol{V}}, \tag{4.113}$$

$$\boldsymbol{p} = -\left(\frac{\boldsymbol{\partial U}}{\boldsymbol{\partial V}}\right)_{\boldsymbol{S}}. \tag{4.114}$$

Derivând (4.113) în raport cu *S* se obtine:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = T\left(\frac{\partial T}{T\ \partial S}\right)_V = T\left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_V = \frac{T}{C_V}$$

deci

$$C_V = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}. \tag{4.115}$$

Din (4.113) rezulta ca *T* este o functie de variabilele *S* si *V*: $\boldsymbol{T} = \boldsymbol{T}(\boldsymbol{S},\boldsymbol{V})$ care prin diferentiere si cu (4.113) da:

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \mathrm{d}S + \frac{\partial^2 U}{\partial S\ \partial V}\mathrm{d}V. \tag{4.116}$$

Cu relatiile de definitie (4.17) si (4.19) se poate scrie

$$T\ \mathrm{d}S = dQ = C_V\ \mathrm{d}T + l_V\ \mathrm{d}V, \tag{4.117}$$

în care daca se înlocuieste $\mathrm{d}T$ cu expresia din (4.116) si prin identificarea coeficientilor lui $\mathrm{d}V$ se obtine:

$$l_V = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \frac{\partial^2 U}{\partial S\ \partial V}}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V}. \tag{4.118}$$

Egalând derivatele mixte $\dfrac{\partial^2 U}{\partial S\ \partial V}$ din (4.113) si (4.114) se obtine

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V . \qquad (4.119)$$

Se constata astfel ca energia interna în variabile *S* si *V* este o functie caracteristica deoarece derivatele sale exprima toate proprietatile termodinamice ale sistemului: primele derivate exprima proprietatile termice, iar derivatele de ordinul doi – proprietatile calorice prin relatiile (4.115) si (4.118). De asemenea, se poate calcula lucrul mecanic elementar.

$$dL = p\,\mathrm{d}V = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V .$$

Functia $U(S,V)$ în calitate de potential termodinamic este incomoda din punct de vedere practic deoarece entropia *S* ca variabila independenta nu poate fi masurata direct.

Daca variabilele independente nu sunt *S* si *V*, ci alte marimi ale sistemului, atunci energia interna *U*, ca functie de aceste marimi nu este o functie caracteristica.

b) Entalpia

Daca **variabilele independente ale unui sistem sunt *S* si *p***, atunci functia caracteristica este **entalpia** sau potentialul Massieu definita prin (4.13). Diferentiind aceasta relatie, $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p$ si introducând în ea $\mathrm{d}U$ din (4.110) se obtine:

$$\mathbf{d}\boldsymbol{H} = \boldsymbol{T}\ \mathbf{d}\boldsymbol{S} + \boldsymbol{V}\ \mathbf{d}\boldsymbol{p}, \qquad (4.120)$$

care evidentiaza faptul ca entropia este un potential termodinamic în variabilele independente *S* si *p*:

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}(\boldsymbol{S},\boldsymbol{p}). \qquad (4.121)$$

Diferentiind (4.121)

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \mathrm{d}p \qquad (4.122)$$

si identificând (4.122) cu (4.120) se obtine:

$$\boldsymbol{T} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{S}}\right)_{\boldsymbol{p}} = \boldsymbol{T}(\boldsymbol{S},\boldsymbol{p}), \qquad (4.123)$$

$$\boldsymbol{V} = \left(\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial \boldsymbol{p}}\right)_{\boldsymbol{S}} = \boldsymbol{V}(\boldsymbol{S},\boldsymbol{p}). \qquad (4.124)$$

Prin eliminarea entropiei în ecuatiile (4.123) si (4.124) se obtine ecuatia de stare $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}(\boldsymbol{T},\boldsymbol{V})$.

Ecuatia (4.124) reprezinta ecuatia adiabatei si entalpia este cunoscuta ca potential atunci când derivata ei în raport cu *p* permite stabilirea ecuatiei adiabatei sistemului. Din (4.123) prin derivare se obtine:

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \mathrm{T}\left(\frac{\partial T}{T\ \partial S}\right)_p = \mathrm{T}\left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right)_p = \frac{T}{C_p}$$

sau

$$C_p = \frac{T}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p} = \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p}. \qquad (4.125)$$

Din (4.18) si (4.20)

$$T\ \mathrm{d}S = dQ = C_p\ \mathrm{d}T + l_p\ \mathrm{d}p \qquad (4.126)$$

si cu (4.123) de unde

$$\mathrm{d}T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \mathrm{d}p$$

se obtine

$$l_p = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial S\ \partial p}}{\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_p}. \qquad (4.127)$$

Din (4.123) si (4.124) rezulta

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p\ \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \qquad (4.128)$$

Din (4.13) si (4.128) se poate calcula energia interna a sistemului

$$\boldsymbol{U = H - p\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S}. \qquad (4.129)$$

Sensul fizic al entalpiei consta în faptul ca în procesele izobare variatia entalpiei este egala cu caldura absorbita, astfel din (4.120):

$$(\mathrm{d}H)_p = (T\ \mathrm{d}S)_p = (dQ)_p = C_p\ \mathrm{d}T$$

deci $\boldsymbol{C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}$.

c) Energia libera (functia lui Helmoltz)

Daca *T* si *V* sunt variabilele independente ale unui sistem, stiind ca

$$T\ \mathrm{d}S = \mathrm{d}(TS) - S\ \mathrm{d}T, \qquad (4.130)$$

care cu (4.110) da

$$\boldsymbol{\mathrm{d}F = \mathrm{d}(U - TS) = -S\ \mathrm{d}T - p\ \mathrm{d}V} \qquad (4.131)$$

unde s-a notat

$$\boldsymbol{F = U - TS}, \qquad (4.132)$$

care se numeste energie libera si care, conform relatiei (4.131) este o functie dependenta de *T* si *V*.

$$\boldsymbol{F = F(T, V)} \qquad (4.133)$$

Diferentiind (4.133)

$$\mathrm{d}F = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V, \qquad (4.134)$$

care comparata cu (4.131) conduce la

$$\boldsymbol{S} = -\left(\frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_{\boldsymbol{V}} = \boldsymbol{S}(\boldsymbol{T},\boldsymbol{V}), \tag{4.135}$$

$$\boldsymbol{p} = -\left(\frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial \boldsymbol{V}}\right)_{\boldsymbol{T}} = \boldsymbol{p}(\boldsymbol{T},\boldsymbol{V}). \tag{4.136}$$

Ecuatia (4.136) este tocmai **ecuatia de stare**, deci cunoscând (4.133), cu (4.136) se poate stabili ecuatia $\boldsymbol{p} = \boldsymbol{p}(\boldsymbol{T},\boldsymbol{V})$.

Cu derivatele de ordinul doi se stabilesc proprietatile calorice ale sistemului. Astfel, din (4.135) $\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V$, care cu (4.117) se obtin

$$C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V, \tag{4.137}$$

$$l_V = -T\,\frac{\partial^2 F}{\partial V\,\partial T}. \tag{4.138}$$

Derivând (4.135) în raport cu V si (4.136) în raport cu T se obtine:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \tag{4.139}$$

Cunoscând (4.133), cu (4.132) si (4.135) se poate determina energia interna a sistemului

$$\boldsymbol{U} = \boldsymbol{F} - \boldsymbol{T}\left(\frac{\partial \boldsymbol{F}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_{\boldsymbol{V}}. \tag{4.140}$$

Din cele prezentate rezulta ca daca variabilele independente sunt T si V, functia caracteristica este energia libera. Ea a fost introdusa de Helmohltz si se numeste astfel deoarece în procesele izoterme lucrul mecanic nu se efectueaza pe seama variatiei energiei interne U cum este în cazul proceselor adiabatice, ci pe seama variatiei energiei libere. Astfel, pentru $T = \text{const.}$, $\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V - T\,\mathrm{d}S = -p\,\mathrm{d}V = -d\,L$.

Deci energia libera joaca acelasi rol în procesele izoterme ca energia interna U în procesele adiabatice.

Denumirea de energie libera se refera la faptul ca ea este o energie care poate fi utilizata integral pentru efectuarea unui lucru mecanic. Marimea TS se numeste energie legata.

Fiind o combinatie de functii de stare, ea este de asemenea o functie de stare.

d) Entalpia libera (potentialul Gibbs)

Când starea sistemului se caracterizeaza prin valorile parametrilor p si T, functia caracteristica este entalpia libera sau potentialul lui Gibbs.

Având în vedere ca $p\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}(pV) - V\,\mathrm{d}p$, relatia (4.131) devine

$$\mathrm{d}F = -\mathrm{d}(pV) + V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T$$

sau

$$\mathrm{d}(F + pV) = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}p, \tag{4.141}$$

care cu (4.132) se scrie:

$$\mathrm{d}\left(U-TS+pV\right)=-S\ \mathrm{d}T+V\ \mathrm{d}p. \tag{4.142}$$

Introducând functia termodinamica

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{U}-\boldsymbol{TS}+\boldsymbol{pV}=\boldsymbol{F}+\boldsymbol{pV}=\boldsymbol{H}-\boldsymbol{TS} \tag{4.143}$$

numita entalpie libera, relatia (4.141) este

$$\mathbf{d}\boldsymbol{G}=-\boldsymbol{S}\ \mathbf{d}\boldsymbol{T}+\boldsymbol{V}\ \mathbf{d}\boldsymbol{p}. \tag{4.144}$$

Din (4.144) se constata ca

$$\boldsymbol{G}=\boldsymbol{G}\left(\boldsymbol{T},\boldsymbol{p}\right) \tag{4.145}$$

care diferentiata

$$\mathrm{d}G=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p \tag{4.146}$$

si comparata cu (4.144) da

$$\boldsymbol{S}=-\left(\frac{\partial \boldsymbol{G}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_{\boldsymbol{p}}=\boldsymbol{S}\left(\boldsymbol{T},\boldsymbol{p}\right), \tag{4.147}$$

$$\boldsymbol{V}=\left(\frac{\partial \boldsymbol{G}}{\partial \boldsymbol{p}}\right)_{\boldsymbol{T}}=\boldsymbol{V}\left(\boldsymbol{T},\boldsymbol{p}\right). \tag{4.148}$$

Relatia (4.148) permite stabilirea ecuatiei termice de stare, deci functia $G\left(T,p\right)$ este o functie caracteristica.

În relatia (4.126) introducând

$$\mathrm{d}S=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p=-\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p\mathrm{d}T-\frac{\partial^2 G}{\partial T\ \partial p}\mathrm{d}p \tag{4.149}$$

se identifica

$$C_V=-T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p, \tag{4.150}$$

$$l_{\ p}=-T\frac{\partial^2 G}{\partial T\ \partial p}.$$

Derivatele mixte dau

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T\ \partial p}=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{4.151}$$

În functie de *G* entalpia sistemului este

$$\boldsymbol{H}=\boldsymbol{G}+\boldsymbol{TS}=\boldsymbol{G}-\boldsymbol{T}\left(\frac{\partial \boldsymbol{G}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_{\boldsymbol{p}}, \tag{4.152}$$

iar energia interna este

$$\boldsymbol{U}=\boldsymbol{G}+\boldsymbol{TS}-\boldsymbol{pV}=\boldsymbol{G}-\boldsymbol{T}\left(\frac{\partial \boldsymbol{G}}{\partial \boldsymbol{T}}\right)_{\boldsymbol{p}}-\boldsymbol{p}\left(\frac{\partial \boldsymbol{G}}{\partial \boldsymbol{p}}\right)_{\boldsymbol{T}}. \tag{4.153}$$

e) Entropia

Entropia este un potential termodinamic când variabilele independente sunt *U* si *V*, ea rezultând din (4.110):

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}U + \frac{1}{T}p\,\mathrm{d}V \tag{4.154}$$

din care rezulta

$$\boldsymbol{S} = \boldsymbol{S}(\boldsymbol{U},\boldsymbol{V}). \tag{4.155}$$

Din (4.155) prin diferentiere

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \mathrm{d}U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U \mathrm{d}V$$

si comparare cu (4.154) se obtin

$$\frac{\boldsymbol{1}}{\boldsymbol{T}} = \left(\frac{\boldsymbol{\partial S}}{\boldsymbol{\partial U}}\right)_{\boldsymbol{V}},$$
$$\frac{\boldsymbol{p}}{\boldsymbol{T}} = \left(\frac{\boldsymbol{\partial S}}{\boldsymbol{\partial V}}\right)_{\boldsymbol{U}}. \tag{4.156}$$

Toate aceste potentiale termodinamice sunt functii univoce si aditive de stare si variatia lor în conditii corespunzatoare determina lucrul mecanic al fortelor care actioneaza asupra sistemului. Potentialele termodinamice sunt legate între ele, astfel încât daca sunt cunoscute unele, pot fi gasite celelalte cu relatiile (4.129), (4.140), (4.152), (4.153) cunoscute ca **relatii Gibbs – Helmohltz**.

Problema:

Sa se calculeze energia libera, entalpia si entalpia libera pentru un kmol de gaz a carui capacitate calorica la volum constant depinde de temperatura dupa legea $\boldsymbol{C_V} = \boldsymbol{a} - \boldsymbol{bT}$, unde a si b sunt constante.

R: a) $\boldsymbol{F} = \boldsymbol{aT}\left(\boldsymbol{1} - \ln \boldsymbol{T}\right) + \dfrac{\boldsymbol{bT^2}}{\boldsymbol{2}} - \boldsymbol{RT}\ln \boldsymbol{V} + \boldsymbol{F_0}$;

b) $\boldsymbol{H} = \boldsymbol{aT} - \dfrac{\boldsymbol{bT^2}}{\boldsymbol{2}} + \boldsymbol{RT} + \boldsymbol{U_0}$;

c) $G = aT\left(1 - \ln T\right) + \dfrac{bT^2}{2} + RT\left(1 - \ln V\right) + F_0$.

4.4.6. CONDITII DE ECHILIBRU TERMODINAMIC

Potentialele termodinamice caracterizeaza sensul de desfasurare al diferitelor procese. Astfel, pornind de la relatia (4.96) scrisa sub forma:

$$\mathrm{d}U - T\,\mathrm{d}S \le -p\,\mathrm{d}V \tag{4.157}$$

si cu (4.132) care defineste energia libera, daca procesul este izoterm, (4.157) este echivalenta cu

$$\mathrm{d}F \le -p\,\mathrm{d}V \tag{4.158}$$

si daca volumul se mentine constant

$$\left(\mathbf{d}\boldsymbol{F}\right)_{\boldsymbol{T},\boldsymbol{V}} \le \boldsymbol{0} \tag{4.159}$$

si variatia finita a energiei libere $\Delta F \le 0$.

Concluzia este ca în conditii izoterme si la V = constant, pot avea loc spontan numai acele procese care sunt însotite de o scadere a energiei libere a sistemului, iar **starea de echilibru corespunde minimului acestui potential termodinamic**. Daca procesele care au loc în aceleasi conditii sunt reversibile, energia libera se mentine constanta.

Inegalitatea (4.157) poate fi pusa si sub forma:

$$\mathrm{d}(U - TS + pV) \leq V\,\mathrm{d}p - S\,\mathrm{d}T\,, \qquad (4.160)$$

care cu relatia (4.143) de definitie, în conditii izobar – izoterme este echivalenta cu

$$(\mathbf{d}G)_{T,p} \leq \mathbf{0} \qquad (4.161)$$

care arata ca într-un proces ireversibil spontan, în conditiile mentionate, entalpia libera, scade, **starea de echilibru corespunzând valorii minime a lui *G***. În mod similar se poate demonstra ca pentru conditiile în care S, V = constant si S, p = constant

$$(\mathbf{d}U)_{S,V} \leq \mathbf{0} \qquad (4.162)$$

si respectiv

$$(\mathbf{d}H)_{S,p} \leq \mathbf{0}\,. \qquad (4.163)$$

Din cele prezentate rezulta ca **s-a putut stabili un criteriu pentru sensul de desfasurare al proceselor reale cu ajutorul potentialelor termodinamice**. De asemenea, pentru variabilele caracteristice constante, valorile extreme ale potentialelor termodinamice corespunzatoare determina conditiile de echilibru ale sistemului.

4.5. PRINCIPIUL AL TREILEA AL TERMODINAMICII

Principiul al treilea al termodinamicii, numit si teorema termica a lui Nernst, nu decurge din primele principii ale termodinamicii si spre deosebire de acestea care au introdus câte o functie de stare, cum sunt energia interna si entropia, acesta **nu introduce o functie de stare**, dar exprima o noua lege a naturii.

Asa cum s-a vazut, functiile de stare (energia interna, entropia, energia libera etc), în cadrul oferit de principiile zero, întâi si doi ale termodinamicii, sunt determinate pâna la o constanta aditiva. Când se studiaza variatii de stare, cunoasterea constantelor nici nu este necesara, dar exista cazuri când în unele expresii apar în mod explicit aceste constante si s-a pus problema determinarii acestor constante de integrare.

4.5.1. „TEOREMA" LUI NERNST

Al doilea principiu al termodinamicii defineste entropia prin ecuatia diferentiala $\mathrm{d}S = \dfrac{dQ}{T}$ lasând nedeterminata constanta entropica S_0, desi o serie de marimi fizice depind de valoarea lui S_0.

Din (4.140) se stie ca la o transformare izoterma a unui sistem din starea 1 în starea 2, energia libera ia valorile

$$F_1 = U_1 + T\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_V$$

$$F_2 = U_2 + T\left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_V$$

si variatia ei este $F_2 - F_1 = U_2 - U_1 + T\left[\frac{\partial (F_2 - F_1)}{\partial T}\right]_V$ sau

$$\Delta F - \Delta U = T\left[\frac{\partial (\Delta F)}{\partial T}\right]_V . \qquad (4.164)$$

Bazându-se pe materialul experimental bogat, acumulat la studierea comportarii substantelor la temperaturi joase, Nernst a stabilit ca diferenta $\Delta F - \Delta U$ este totdeauna mica si descreste mai repede decât liniar cu scaderea temperaturii spre temperatura de zero absolut. Aceasta înseamna ca

$$\lim_{T \to 0}\left[\frac{\partial}{\partial T}(F_2 - F_1)\right]_V = 0 , \qquad (4.165)$$

ceea ce este echivalent cu

$$\lim_{T \to 0}\frac{\partial}{\partial T}(F_2 - F_1) = 0 . \qquad (4.166)$$

Daca temperatura tinde spre zero absolut, în sistemele în echilibru, în procese cvasistatice izoterme, variatia energiei libere $F_2 - F_1$ înceteaza sa mai depinda de temperatura. Acest fapt experimental este denumit teorema termica a lui Nernst.

Din (4.164) si (4.165) se obtine ca pentru $T \to 0$

$\Delta F = \Delta U$.

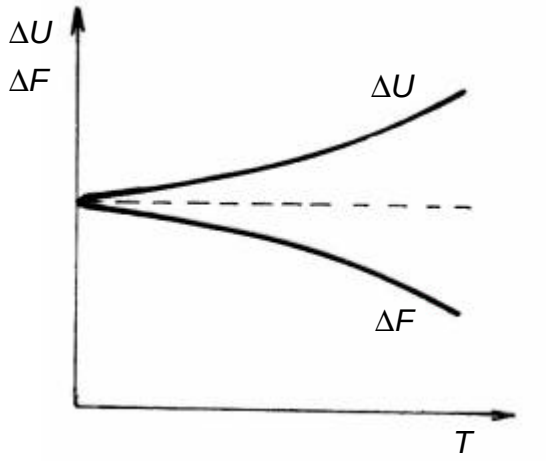


Fig. 4.12.

Graficele dependentei lui ΔU si ΔF de T au forma din figura 4.12, tangenta la aceste curbe, corespunzator lui $T = 0$, conform cu (4.165) este paralela cu axa abscisa.

Teorema lui Nernst poate fi reprezentata si sub alta forma, deoarece conform relatiei (4.135)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

si cu (4.165) rezulta ca

$$\lim_{T \to 0} \Delta S = 0 \qquad (4.167)$$

Din (4.167) rezulta ca pentru $T \to 0$ procesele izoterme decurg fara variatia entropiei, deci **pentru $T \to 0$ entropia înceteaza sa fie o functie de**

stare, ea tinzând catre o marime constanta care nu depinde de parametrii de stare

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0. \qquad (4.168)$$

Pentru $T \to 0$ entropia sistemului nu poate fi modificata prin nici un fel de actiune si din acest motiv, teorema lui Nernst poate fi formulata si sub forma: izoterma de zero absolut coincide cu adiabata.

Planck a îngustat teorema lui Nernst, adaugând o conditie suplimentara pentru entropie. El a presupus ca **pentru $T \to 0$**, nu numai $\Delta S \to 0$, ci si **entropia însasi**, **$S \to 0$**. Egalitatea cu zero a entropiei când $T \to 0$ este legata de natura cuantica a sistemelor reale. **La zero absolut, un sistem în echilibru se afla într-o stare unica, bine determinata**, cu energia minima. **Probabilitatea termodinamica *w* a acestei stari este egala cu unu**. De aceea, dupa formula lui Boltzmann (4.109) se obtine **$S = 0$ la $T = 0$**.

4.5.2. CONSECINTELE CELUI DE AL TREILEA PRINCIPIU AL TERMODINAMICII

Din al treilea principiu al termodinamicii se pot deduce o serie de consecinte importante privind proprietatile substantelor când $T \to 0$.

a) Comportarea caldurilor molare la temperaturi joase

Pe baza principiului al treilea al termodinamicii se poate demonstra ca orice caldura molara tinde spre zero când temperatura tinde catre zero. Astfel, din (4.132) se observa ca

$$\lim_{T\to 0} F = \lim_{T\to 0}(U - TS) = \lim_{T\to 0} U, \qquad (4.169)$$

adica la $T = 0$, energia libera si energia interna au aceeasi limita. Din (4.132) se poate obtine si $\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0}\frac{U-F}{T} = \lim_{T\to 0}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right]$, care cu (4.24) si (4.135) devine $\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0}(C_V + S) = 0$, din care rezulta

$$\lim_{T\to 0} C_V = 0. \qquad (4.170)$$

Analog, utilizând entalpia libera se demonstreaza cu (4.143) ca

$$\lim_{T\to 0} G = \lim_{T\to 0}(H - TS) = \lim_{T\to 0} H$$

respectiv

$$\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0}\frac{H-G}{T} = \lim_{T\to 0}\left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p\right]$$

care cu (4.33) si (4.147) devine

$$\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0}\left(C_p + S\right)$$

de unde

$$\lim_{T\to 0} C_p = 0. \qquad (4.171)$$

b) Imposibilitatea atingerii temperaturii de OK

O concluzie importanta care rezulta din principiul al treilea, considerata de unii autori ca însusi enuntul principiului al treilea este urmatoarea: ***Nu exista proces fizic sau chimic în decursul caruia sa poata fi atinsa temperatura de zero absolut***.

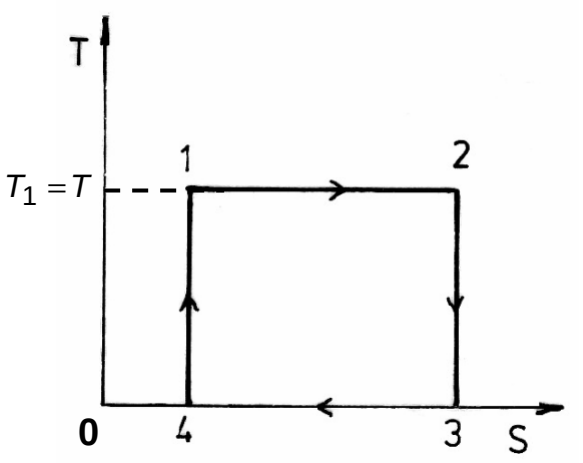


Fig. 4.13.

Deci, ne putem apropia oricât de mult de temperatura de zero absolut, dar aceasta temperatura nu poate fi atinsa. Pentru a ilustra aceasta afirmatie consideram un ciclu Carnot reprezentat în coordonate (S, *T*), care are sursa calda la temperatura $T_1 = T$ si sursa rece la $T_2 = 0$ (figura 4.13).

Conform principiului al doilea al termodinamicii

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

sau $\Delta S_{12} + \Delta S_{23} + \Delta S_{34} + \Delta S_{41} = 0$. (4.172)

Se stie ca $\Delta S_{12} = \frac{Q}{T}$, $\Delta S_{23} = 0$ (proces adiabatic), $\Delta S_{34} = 0$ (conform principiului al treilea al termodinamicii), $\Delta S_{41} = 0$ (proces adiabatic). Introducând aceste rezultate în (4.172) rezulta $\frac{Q}{T} = 0$, desi $Q \neq 0$. Aceasta contradictie arata ca este imposibila coborârea pe izoterma de zero absolut.

Principiilor I si II ale termodinamicii li s-au dat, între altele si formulari prin care se neaga posibilitatea de a construi perpetuum mobile de speta I sau respectiv, de speta a II-a. În forma negativa, principiul al treilea apare prin negarea posibilitatii de a atinge temperatura de zero absolut.

Problema:

La temperatura de 0K au loc relatiile: $\lim_{T\to 0} F(T) = \lim_{T\to 0} U(T)$, $\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, unde *F* este energia libera a sistemului, iar *U* este energia lui interna. Sa se calculeze pentru *T = 0K*: entropia *S*.

R: $S = -\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \lim_{T\to 0}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V\right] = 0$.

V. BAZELE EXPERIMENTALE ALE MECANICII CUANTICE

5.1. RADIATIA TERMICA SI LEGEA LUI PLANCK

S-a stabilit experimental ca un corp cu o anumita temperatura emite energie sub forma de unde ceea ce înseamna ca **energia înmagazinata de corp pentru a-si mari temperatura se transforma în energie radianta**. De asemenea, s-a constatat ca introducând câteva corpuri cu temperaturi diferite într-o incinta vidata cu pereti reflectatori, între corpuri apare un schimb de energie prin radiatie de la cele calde la cele mai reci, ajungându-se la o stare de echilibru în care toate corpurile au aceeasi temperatura. Deci, în incinta exista un câmp de radiatie în care, corpurile mai reci care absorb radiatiile se încalzesc transformând energia radianta în caldura, iar la emisie procesul este invers: caldura este convertita în energie radianta.

Radiatiile emise de corpuri, conditionate de temperatura lor se numesc radiatii termice si sunt radiatii electromagnetice nepolarizate, cu spectru continuu în domeniul de frecventa 0 - ¥ .

Una din marimile care caracterizeaza radiatia termica este densitatea spectrala de energie radianta care reprezinta densitatea volumica de energie a câmpului electromagnetic care genereaza radiatii cu lungimea de unda cuprinsa între l , $l + \mathrm{d}\, l$

$$r_{l} = \frac{\mathrm{d}W_{l}}{\mathrm{d}V} = \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}\, l}, \qquad (5.1)$$

unde $\mathrm{d}W_{l}$ este energia radiatiilor cu lungimea de unda cuprinsa între l , $l + \mathrm{d}\, l$; $\mathrm{d}V$ – volumul considerat al câmpului electromagnetic, iar w este densitatea volumica de energie a câmpului electromagnetic:

$$\boldsymbol{w} = \frac{\mathrm{d}\boldsymbol{W}}{\mathrm{d}\boldsymbol{V}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}\left(e\, \boldsymbol{E}^{\mathbf{2}} + m\, \boldsymbol{H}^{\mathbf{2}}\right).$$

Densitatea de energie radianta depinde de temperatura asa cum o confirma **legea Stefan – Boltzmann** dedusa pe cale termodinamica:

$$\boldsymbol{w} = \boldsymbol{a}\, \boldsymbol{T}^{\mathbf{4}}. \qquad (5.2)$$

Prin descompunerea radiatiei în componentele sale spectrale, cantitatea $r_{l}\ \mathrm{d}\, l$ reprezinta densitatea de energie a tuturor componentelor ale caror lungimi de unda sunt cuprinse între l si $l + \mathrm{d}\, l$. Functia r_{l} se extinde pentru toate lungimile de unda de la 0 la ∞ si are un spectru continuu. Din (5.1) rezulta

$$w = \int_{0}^{\infty} r_{l}\ \mathrm{d}\, l\ . \qquad (5.3)$$

În mod similar, densitatea volumica de energie poate fi exprimata în functie de frecventa:

$$w = \int_{0}^{\infty} r_{u}\ \mathrm{d}\, u\ . \qquad (5.4)$$

Din (5.3) si (5.4) rezulta

$$r_l \, \mathrm{d}l = r_u \, \mathrm{d}u . \qquad (5.5)$$

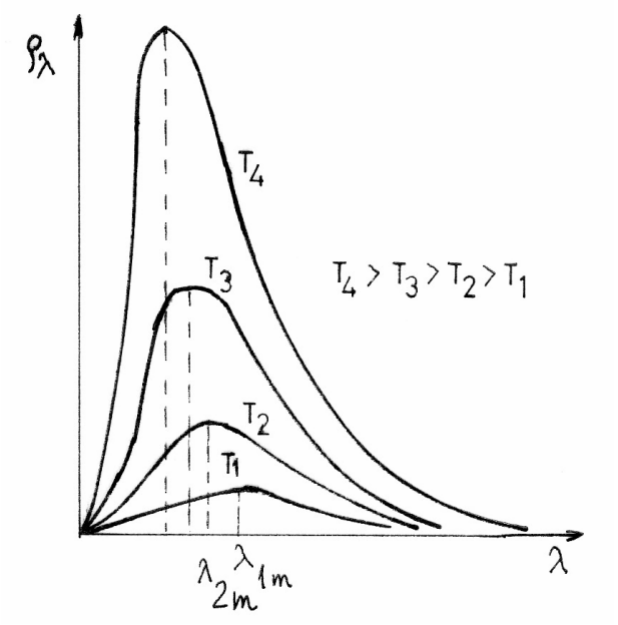


Fig. 5.1.

Primele cercetari privind radiatia termica au fost experimentale, în urma lor stabilindu-se forma de variatie a densitatii spectrale în functie de lungimea de unda pentru diferite temperaturi (fig. 5.1) si care au confirmat distributia continua a energiei. Aceste curbe prezinta un maxim care se deplaseaza spre lungimi de unda mici la cresterea temperaturii.

O prima încercare de obtinere a expresiei analitice a functiei $r_l(l,T)$ care sa concorde cu datele experimentale a fost legea lui Rayleigh – Jeans care s-a bazat pe legile termodinamicii si pe teoria electromagnetica a lui Maxwell si este de forma:

$$r_u = \frac{8p}{c^3} u^2 \, k \, T \qquad (5.6)$$

care, asa cum se vede în figura 5.2, este verificata de datele experimentale numai în domeniul lungimilor de unda mari. Deoarece în deducerea formulei lui Rayleigh – Jeans nu s-a facut nici o ipoteza asupra procesului de emisie a radiatiei, Wien a stabilit o alta lege de distributie considerând mecanismul de emisie a radiatiei termice si functia de distributie dupa viteze a lui Maxwell, obtinând relatia

$$r_u = \boldsymbol{C_1} \, u^3 \, \boldsymbol{e}^{-\boldsymbol{C_2}\frac{u}{\boldsymbol{T}}} . \qquad (5.7)$$

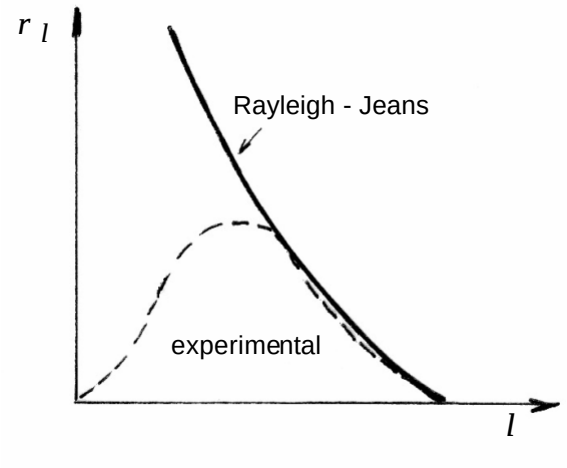


Fig. 5.2.

Reprezentarea grafica a acestei relatii (fig. 5.3) ilustreaza o concordanta numai în domeniul lungimilor de unda mici. Wien a stabilit ca prin cresterea temperaturii T, lungimea de unda corespunzatoare maximului densitatii spectrale de energie radianta, l_m satisface relatia

$$l_m \boldsymbol{T} = \textbf{const.} \qquad (5.8)$$

care reprezinta **legea de deplasare a lui Wien**.

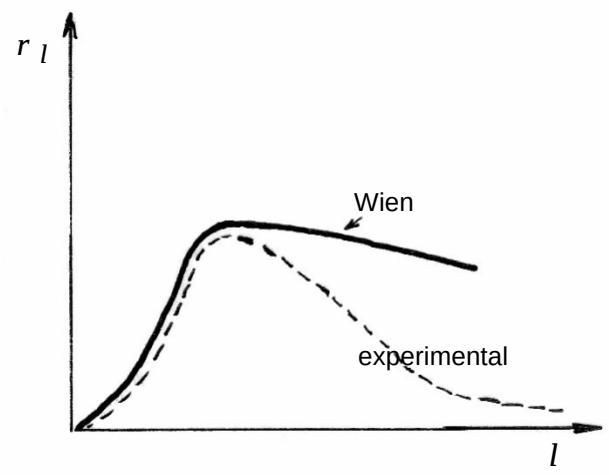


Fig. 5.3.

Din cele prezentate se constata ca fizica clasica nu a putut da o explicatie pentru distributia energiei în spectrul radiatiei termice. Rezolvarea problemei o datoram lui Planck care a ales cel mai simplu model de corp radiant: un oscilator armonic liniar cu frecventa proprie u. Prin egalarea energiei radiate de dipolul oscilant cu lucrul mecanic efectuat asupra oscilatorului de catre câmpul de radiatii cu densitatea spectrala de energie r_u, a stabilit:

$$r_u = \frac{8\pi u^2}{c^3}\bar{e} \qquad (5.9)$$

unde $\bar{e}$ este energia medie a oscilatorului.

Pentru calculul lui $\bar{e}$, Planck a emis ipoteza ca emisia si absorbtia energiei nu se face continuu cum se considera în fizica clasica, ci prin **cuante de energie care formeaza un sir discret de valori**:

$$\varepsilon_0, 2\varepsilon_0, ..., n\varepsilon_0 \qquad (5.10)$$

unde $\varepsilon_0 = h u$.

Cu aceste presupuneri, valoarea medie a energiei este:

$$\bar{e} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-\frac{n\varepsilon_0}{KT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{n\varepsilon_0}{KT}}}. \qquad (5.11)$$

Facând notatia $\beta = \frac{1}{KT}$, relatia (5.11) este

$$\bar{e} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\varepsilon_0 e^{-n\varepsilon_0\beta}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0\beta}} = -\frac{d}{d\beta}\ln\left(\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\varepsilon_0\beta}\right). \qquad (5.12)$$

Suma din (5.12) este o progresie geometrica descrescatoare, deci rezulta:

$$\bar{e} = -\frac{d}{d\beta}\ln\left(\frac{1}{1-e^{-\varepsilon_0\beta}}\right) = \frac{\varepsilon_0 e^{-\varepsilon_0\beta}}{1-e^{-\varepsilon_0\beta}}. \qquad (5.13)$$

Cu rezultatul obtinut în (5.13), densitatea spectrala de energie r_u din (5.9) devine

$$r_u = \frac{8\pi h u^3}{c^3 \left(e^{\frac{hu}{KT}} - 1 \right)}, \qquad (5.14)$$

care este **legea lui Planck**, relatie în perfecta concordanta cu datele experimentale.

Probleme:

1. Densitatile spectrale de energie radianta ale radiatiilor cu lungimile de unda $l_1 = 4000\,Å$ si $l_2 = 6000\,Å$ devin egale la temperatura T a corpului negru. Sa se calculeze aceasta temperatura. Se cunosc: constanta lui Planck $h = 6,62 \cdot 10^{-34}\ J \cdot s$, constanta lui Boltzmann $k = 1,38 \cdot 10^{-23}\ J/K$, viteza luminii în vid $c = 3 \cdot 10^8\ m/s$.

R: $T = \dfrac{\dfrac{hc}{k}\left(\dfrac{1}{l_1} - \dfrac{1}{l_2}\right)}{5 \ln \dfrac{l_2}{l_1}} = 5,9 \cdot 10^3\ K$.

2. O sfera de cupru cu diametrul d si cu suprafata absolut neagra se raceste fiind situata într-un termostat ai carui pereti, de asemenea negri, sunt mentinuti la o temperatura apropiata de 0K. Pâna la ce temperatura T_2 se va raci sfera dupa un interval de timp t daca temperatura initiala este T_1. Densitatea corpului este r si caldura specifica este c.

R: $T_2 = \left(\dfrac{1}{T_1^3} + \dfrac{18\,s\,t}{r\,c\,d} \right)^{-1/3}$.

5.2. EFECTUL FOTOELECTRIC

Einstein a fost primul care a constatat ca în afara de radiatia termica exista si alte fenomene care nu pot fi explicate decât pe baza ipotezei cuantelor introdusa de Planck. El a generalizat aceasta ipoteza afirmând ca **radiatia se emite si se absoarbe sub forma de cuante, propagarea realizându-se sub forma corpusculara, corpusculii de radiatie fiind numiti fotoni. Fotonii au energia hu si se propaga cu viteza luminii**. Efectul fotoelectric face parte dintre fenomenele care reprezinta dovada experimentala a justetei ipotezei facute.

Efectul fotoelectric reprezinta emisia de electroni dintr-un metal (atomi legati între ei într-un corp solid) sau din atomi izolati (dintr-un gaz), sub actiunea luminii, sau a radiatiei X.

Experienta a dovedit ca energia fotoelectronilor emisi nu depinde de intensitatea radiatiei, aceasta influentând numai numarul electronilor. Viteza electronilor este dependenta numai de frecventa radiatiei incidente.

Aceste rezultate au putut fi explicate numai considerând radiatia electromagnetica ca un flux de fotoni, deci prin situarea pe un punct de vedere pur corpuscular. În aceasta acceptiune, la absorbtie fotonul cedeaza integral energia sa electronului, anihilându-se. Fiecare electron dobândeste energia necesara expulzarii sale de la un singur foton. De aici rezulta ca numarul electronilor emisi este proportional cu numarul fotonilor incidenti, adica este proportional cu intensitatea radiatiei electromagnetice. De asemenea, aceasta dovedeste si faptul ca energia electronului este dependenta numai de energia fotonului absorbit $h\nu$, adica variaza cu frecventa radiatiei.

Deoarece efectul fotoelectric este un proces de interactiune a radiatiei electromagnetice cu electroni legati în atom, **relatia de conservare a energiei în fenomenul de absorbtie a fotonilor si deci de emisie a electronilor este data de legea lui Einstein**

$$h\nu = T_e + L \qquad (5.15)$$

unde $h\nu$ **este energia cuantei**, T_e - **energia cinetica a fotoelectronului**, iar L **este lucrul mecanic de extractie a electronului din metal**. În cazul efectului fotoelectric pe atomi izolati, relatia (5.15) are forma

$$h\nu = T_e + E_i \ , \qquad (5.16)$$

unde E_i **este energia de ionizare a nivelului *i* al atomului**. Daca $h\nu < E_k$ (E_k - energia de ionizare a paturii *K* a atomului), efectul fotoelectric se poate produce numai pe paturile L, M,.... ale atomului. Locul eliberat de electron pe o patura electronica, ca rezultat al fotoefectului este ocupat de electroni de pe paturile superioare si procesul este însotit de emisia de radiatii X sau de emisia de electroni Auger când energia rezultata din aceste tranzitii este transferata direct unui electron al aceluiasi atom.

Efectul fotoelectric este un fenomen cu prag, el putându-se produce numai peste o anumita valoare a energiei fotonilor $h\nu_o$, unde ν_o **este frecventa minima**, **numita frecventa de prag** de la care se poate produce efectul fotoelectric. Cu aceasta energie $h\nu_o$, echilibrul energetic (5.15) sau (5.16) are forma:

$$T_e = h(\nu - \nu_o) \qquad (5.17)$$

Fiind o ciocnire între un foton si un electron si deoarece pe electronii liberi nu se satisfac legile de conservare ale energiei si impulsului, **fotoefectul nu se poate realiza pe electroni liberi** (nelegati în atom sau într-un metal). Daca un astfel de efect ar fi posibil pe electroni liberi, legea de conservare pentru energie ar fi

$$h\nu = m_{eo}c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-b^2}} - 1\right) \qquad (5.18)$$

si cea pentru impuls ar fi

$$p = \frac{h\nu}{c} = \frac{m_{eo}bc}{\sqrt{1-b^2}} \qquad (5.19)$$

unde $b = \frac{v}{c}$.

Din (5.18) si (5.19) rezulta

$$b(1-b)=0 \qquad (5.20)$$

care admite doua solutii $b_1=0$ si $b_2=1$. Prima solutie corespunde cazului $hu=T_e=0$, iar a doua solutie nu are sens fizic pentru electroni care au masa de repaus $m_{e0}\neq 0$. Din acest rezultat se trage concluzia ca pentru efectul fotoelectric este esentiala legatura electronului cu atomul sau cu reteaua cristalina carora li se transfera o parte din impulsul fotonului.

Probleme:

1. Iluminând suprafata unui metal odata cu lumina cu lungimea de unda l_1 si apoi cu l_2 ($l_2 > l_1$), se observa ca vitezele maxime corespunzatoare ale fotoelectronilor difera printr-un factor h. Determinati lucrul de extractie al metalului.

R: $L=\dfrac{hc}{(h^2-1)l_2}\left(h^2-\dfrac{l_2}{l_1}\right)$.

2. Sub actiunea unei cuante a unei radiatii incidente cu lungimea de unda l, o particula microscopica de wolfram emite un fotoelectron sub un unghi drept fata de directia de miscare a cuantei incidente. Sa se determine marimea si sensul impulsului transmis particulei ca rezultat al absorbtiei cuantei si a emisiei fotoelectronului care se misca cu o viteza ce reprezinta fractiunea h din viteza maxima posibila în conditiile date. Se cunoaste lucrul de extractie pentru wolfram, L_{ex}.

R: $p_w=\sqrt{\left(\dfrac{h}{l}\right)^2+2h^2m\left(h\dfrac{c}{l}-L_{ex}\right)}$; $\qquad j=arctg\dfrac{p_e}{p_f}$

5.3. EFECTUL COMPTON

Experientele de împrastiere a radiatiilor X pe materiale solide au evidentiat faptul ca **radiatia difuzata este alcatuita din doua componente, una care are aceeasi lungime de unda cu cea a radiatiei incidente, iar cealalta,** contrar teoriei clasice, **având lungimea de unda mai mare decât a radiatiei incidente si fiind dependenta de unghiul de împrastiere**.

În conformitate cu teoria clasica, radiatia electromagnetica are caracter ondulatoriu si prin difuzia sa pe electron nu se produce nici o modificare de lungime de unda deoarece actiunea sa asupra electronului se manifesta prin aparitia de oscilatii fortate ale acestuia cu aceeasi frecventa si electronul, ca orice dipol oscilant radiaza o unda electromagnetica secundara, care este radiatia împrastiata si care are, de asemenea, aceeasi frecventa.

Împrastierea radiatiei, cu modificarea lungimii de unda a fost explicata de Compton, atribuind radiatiei X un caracter corpuscular, deci considerând-o ca fiind alcatuita din fotoni. În acest fel procesul de difuzie se rezuma la un proces de ciocnire elastica între un foton si un electron considerat liber. În figura 5.4 este reprezentata diagrama impulsurilor în aceasta ciocnire, unde

$\frac{\overline{hu}}{c}$ si $\frac{\overline{hu'}}{c}$ sunt, respectiv impulsurile cuantei incidente si a celei difuzate cu unghiul q .

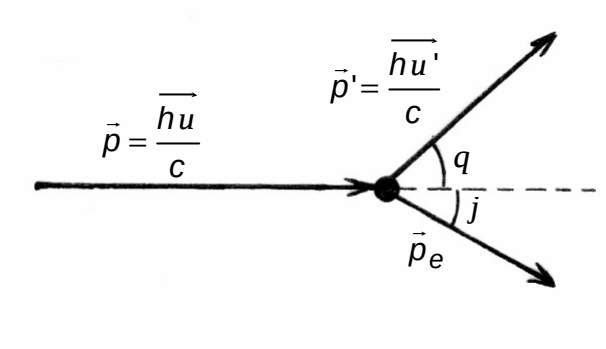


Fig. 5.4.

Initial, electronul este considerat în repaus si în aceasta stare are energia de repaus $m_{eo}\,c^2$, iar dupa ciocnire energia sa devine $m_e\,c^2$, unde masa electronului are variatia de tipul $m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$.

Legile de conservare ale energiei si impulsului în acest proces sunt:

$$hu = hu' + Te = hu' + m_{eo}\,c^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-b^2}} - 1\right), \tag{5.21}$$

$$\frac{\overline{hu}}{c} = \frac{\overline{hu'}}{c} + \frac{m_{eo}\,\overline{b\,c}}{\sqrt{1-b^2}}. \tag{5.22}$$

Sub forma scalara, relatia (5.22) devine

$$\frac{m_{eo}^2\,b^2c^4}{1-b^2} = (hu)^2 + (hu')^2 - 2h^2uu'\cos q \ . \tag{5.23}$$

Rezolvând sistemul format din (5.21) si (5.23) se obtine

$$\Delta l = l' - l = \mathbf{2}\frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{m_{eo}\,c}}\,\mathbf{sin}^{\mathbf{2}}\frac{q}{\mathbf{2}} \tag{5.24}$$

în care se noteaza

$$\lambda = \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{m_{eo}\,c}} = \mathbf{0{,}0242\,\text{Å}} \tag{5.25}$$

numita lungime de unda Compton, deci (5.24) devine

$$\Delta l = \mathbf{2}\,\lambda\,\mathbf{sin}^{\mathbf{2}}\frac{q}{\mathbf{2}} \tag{5.26}$$

din care se vede ca marirea lungimii de unda este independenta de lungimea de unda însasi, fiind influentata numai de unghiul de împrastiere q si confirmând astfel rezultatele experimentale.

Din sistemul (5.21), (5.22) se obtine energia cuantei difuzate:

$$hu' = \frac{hu}{1 + \frac{hu}{m_{eo}\,c^2}(1-\cos q)}. \tag{5.27}$$

Se constata, din (5.27) ca pentru $h\nu > m_{eo}c^2$ si unghiuri θ mici, precum si pentru cazul $h\nu << m_{eo}c^2$ (la orice valori ale lui θ), deoarece $\frac{h\nu}{m_{eo}c^2}(1-\cos\theta) << 1$, se obtine $h\nu' \cong h\nu$. Rezultatul corespunde radiatiei difuzate fara modificarea lungimii de unda.

Pentru $h\nu >> m_{eo}c^2$ si pentru unghiuri θ mari, deoarece $\frac{h\nu}{m_{eo}c^2}(1-\cos\theta) >> 1$, relatia (5.27) devine:

$$h\nu' = \frac{m_{eo}c^2}{\frac{m_{eo}c^2}{h\nu} + (1-\cos\theta)} \cong \frac{m_{eo}c^2}{1-\cos\theta}. \qquad (5.28)$$

Micsorarea energiei $h\nu'$ a cuantei împrastiate la cresterea unghiului θ, rezultata din (5.28) corespunde maririi energiei $(h\nu - h\nu')$ a electronului de recul a carui existenta este inevitabila în procesul de împrastiere.

Probleme:

1. Un fascicul îngust de radiatii X cade pe o suprafata difuzanta. Lungimile de unda ale radiatiilor împrastiate sub unghiurile θ_1 si θ_2 difera printr-un factor h. Considerând ca electronii au produs împrastierea, determinati lungimea de unda a radiatiei incidente.

R: $\lambda = \frac{\Lambda}{h-1}[1-\cos\theta_2 - h(1-\cos\theta_1)] = \frac{2h}{m_0 c(h-1)}\left(\sin^2\frac{\theta_2}{2} - h\sin^2\frac{\theta_1}{2}\right)$.

2. Un foton X este împrastiat de un electron sub un unghi de 90^o si pierde 1/9 din energia sa. Calculati energia initiala a fotonului, E_0 si variatia relativa a lungimii de unda prin împrastiere, $\Delta\lambda / \lambda_0$.

R: $\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \frac{E_0}{m_0c^2} = \frac{1}{8}$.

5.4. NATURA ONDULATORIE A MICROPARTICULELOR. UNDELE DE BROGLIE

Asa cum se stie, **fenomenele optice ca interferenta, difractia si polarizarea atesta caracterul ondulatoriu al radiatiei luminoase**, dar asa cum a rezultat din cele prezentate anterior, exista si alte fenomene cum sunt radiatia termica, **efectul fotoelectric, efectul Compton care por fi explicate numai considerând lumina de natura corpusculara**. Din punct de vedere corpuscular fotonul este caracterizat prin energia

$$\varepsilon = h\nu \qquad (5.29)$$

si impulsul

$$\boldsymbol{p} = \frac{\boldsymbol{h}u}{\boldsymbol{c}}. \qquad (5.30)$$

Louis **de Broglie a extins dualismul unda – corpuscul emitând ipoteza** ca aceasta proprietate nu este caracteristica numai fenomenelor optice, ci **este o însusire universala**. Deci, **microparticulele în miscare, pe lânga proprietati corpusculare au si proprietati ondulatorii, adica unei particule cu energia *E* si impulsul *p*, i se poate asocia o unda cu lungimea de unda** l . Cele doua reprezentari sunt manifestari diferite ale aceleiasi particule si legatura între marimile care o caracterizeaza se stabileste prin

$$E = hu = mc^2 \qquad (5.31)$$

$$p = \frac{h}{l} \qquad (5.32)$$

de unde **lungimea de unda asociata microparticulei** este

$$l = \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{p}} = \frac{\boldsymbol{h}}{\boldsymbol{mv}}. \qquad (5.33)$$

În aceasta ipoteza, comportarea din punct de vedere ondulatoriu a microparticulei în miscare se presupune ca este descrisa de un **pachet de unde asociat** care se propaga în aceeasi directie cu particula si care este reprezentat prin functia

$$y\,(x.t) = A\,e^{i\,(k\,x - w\,t)}. \qquad (5.34)$$

În conceptia ondulatorie, unui foton îi corespunde un pachet de unde (fig.5.5) care se compune dintr-un numar mare de unde de frecvente diferite. Undele elementare din pachet se deplaseaza cu viteza de faza, iar pachetul de unde, ca întreg se deplaseaza cu viteza de grup.

Fig. 5.5.

Pentru a determina viteza de faza si viteza de grup, consideram un pachet format din doua unde plane unidimensionale, cu amplitudini egale având pulsatiile w_1, respectiv w_2 si vectorii de unda k_1 si k_2, care au expresiile

$$\begin{aligned} y_1 &= A\,e^{i(k_1 x - w_1 t)} \\ y_2 &= A\,e^{i(k_2 x - w_2 t)} \end{aligned} \qquad (5.35)$$

Pulsatiile si vectorii de unda ai celor doua unde difera putin între ei si pot fi scrisi sub forma:

$$\begin{aligned} w_1 &= w + \Delta w \qquad & k_1 &= k + \Delta k \\ w_2 &= w - \Delta w \qquad & k_2 &= k - \Delta k \end{aligned} \qquad (5.36)$$

Suprapunerea celor doua unde conduce la o unda care are expresia:

$$y = y_1 + y_2 = A\left[e^{i(k_1 x - w_1 t)} + e^{i(k_2 x - w_2 t)}\right] =$$
$$= A\, e^{i(kx - wt)}\left[e^{i(\Delta kx - \Delta wt)} + e^{-i(\Delta kx - \Delta wt)}\right] =$$
$$= 2A\cos(\Delta kx - \Delta wt)\, e^{i(kx - wt)}. \qquad (5.37)$$

Relatia obtinuta reprezinta o unda cu frecventa w a carei amplitudine este modulata si este de forma:

$$A' = 2A\cos[(\Delta k)x - (\Delta w)t]. \qquad (5.38)$$

Faza undei rezultante se deplaseaza cu viteza:

$$v_f = \frac{w}{k} \qquad (5.39)$$

Amplitudinea undei rezultante variaza încet fata de unda rezultanta si maximul amplitudinii se deplaseaza cu viteza $\frac{\Delta w}{\Delta k}$ care la limita, când $w_1 \to w_2$ da viteza de grup

$$v_g = \frac{\Delta w}{\Delta k} \qquad (5.40)$$

care la limita devine:

$$v_g = \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}k}. \qquad (5.41)$$

Pentru a stabili daca microparticulei se poate atasa o unda simpla sau un pachet de unde se calculeaza viteza de faza cu (5.39) si viteza de grup cu (5.41).

Considerând ca relatia pentru energie, valabila pentru fotoni este valabila si pentru particulele materiale, se pot stabili dependentele $w = w(b)$ si $k = k(b)$, unde $b = \frac{v}{c}$.

$$E = \hbar w = mc^2 = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - b^2}}, \qquad (5.42)$$

deci

$$w = \frac{m_0 c^2}{\hbar\sqrt{1 - b^2}}. \qquad (5.43)$$

Cu relatia (5.33) care da lungimea de unda asociata microparticulei se gaseste:

$$k = \frac{2p}{l} = \frac{p}{\hbar} = \frac{m_0 b c}{\hbar\sqrt{1 - b^2}}. \qquad (5.44)$$

Înlocuind (5.43) si (5.44) în expresia vitezei de faza (5.39) se obtine

$$v_f = \frac{w}{k} = \frac{c^2}{v}. \qquad (5.45)$$

Deoarece viteza *v* a particulei este mai mica decât *c*, viteza de faza obtinuta este mai mare decât *c* si deci particulei nu i se poate atasa o unda

monocromatica. Dificultatea aceasta ar putea fi depasita numai daca particulei i s-ar putea atasa un pachet de unde.

Pentru aceasta se calculeaza viteza de grup cu

$$v_g = \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}k} = \frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}b}\,\frac{\mathrm{d}b}{\mathrm{d}k}, \tag{5.46}$$

si deci din (5.43) si respectiv (5.44) rezulta

$$\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}b} = \frac{m_0 c^2}{\hbar\left(1-b^2\right)^{3/2}}, \tag{5.47}$$

$$\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}b} = \frac{m_0 c}{\hbar\left(1-b^2\right)^{3/2}}, \tag{5.48}$$

care înlocuite în (5.46) dau

$$v_g = b\,c = v \tag{5.49}$$

din care se vede ca viteza de grup a pachetului de unde atasat este egala cu viteza particulei, ceea ce ne îndreptateste sa **interpretam particula materiala cu energia *E* si impulsul *p* ca un pachet de unde**.

Deoarece **din punct de vedere corpuscular particula este caracterizata prin *E* si *p*, marimile specific ondulatorii *k* si** w sunt legate de acestea, în conformitate cu relatiile (5.42) si (5.44) prin

$$\boldsymbol{k} = \frac{\boldsymbol{p}}{\hbar}, \tag{5.50}$$

$$w = \frac{\boldsymbol{E}}{\hbar}. \tag{5.51}$$

Cu (5.50), (5.51) si (5.34) pachetul de unde atasat microparticulei are functia de unda

$$y = A\,e^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)} \tag{5.52}$$

sau, daca propagarea este pe o directie arbitrara, functia de unda este

$$y = \boldsymbol{A}\,\boldsymbol{e}^{\frac{\boldsymbol{i}}{\hbar}\left(\vec{\boldsymbol{p}}\vec{\boldsymbol{r}}-\boldsymbol{Et}\right)}. \tag{5.53}$$

Ipoteza lui de Broglie a fost repede si stralucit confirmata experimental de **experientele lui Davisson si Germer** care au pus în evidenta un **fenomen de difractie a undelor electronice produs de o retea cristalina**. Deoarece ordinul de marime al lungimii de unda asociata electronilor este similar cu cel al constantelor retelelor cristaline, pentru punerea în evidenta a fenomenului de difractie, ca retea de difractie s-a folosit reteaua cristalina a unui monocristal de Ni.

Figuri de difractie s-au obtinut si cu fascicule din alte particule: protoni, atomi.

Cele expuse dovedesc ca **microparticulele au un caracter dual de corpuscul – unda**. Aceasta proprietate a microparticulelor a creat dificultati de interpretare, deoarece în fenomene microscopice trebuie admise simultan cele **doua reprezentari**: **discreta pentru caracterul corpuscular si respectiv continua pentru cel ondulatoriu**.

Existenta simultana a comportarii ondulatorii si corpusculare a microparticulelor **poate fi explicata numai statistic: unei stari îi corespunde o probabilitate bine determinata care este definita de unda de Broglie** asociata starii respective si care este egala cu patratul amplitudinii undei. Aceasta explicatie este justificata de faptul ca daca microparticulele sunt indivizibile, undele nu poseda aceasta proprietate si la suprafata de separare între doua medii cu viteze de faza diferite unde unda se împarte prin fenomenele de refractie si reflexie sau difractie (pe cristale), integritatea particulei este definita de **probabilitatea de a gasi particula într-un anumit loc în volumul *V*, la momentul *t***, care se exprima prin relatia

$$w(V.t) = \int_V |y|^2 \, dV = \int_V y^* y \, dV .$$

(5.54)

Deoarece probabilitatea ca particula sa se gaseasca **undeva în întreg spatiul este o certitudine**, relatia (5.54) scrisa sub forma

$$\int_{V \to \infty} |y|^2 \, dV = 1 \qquad (5.55)$$

reprezinta **conditia de normare a functiei de unda**.

Problema:

Sa se gaseasca viteza de faza si viteza de grup a unei particule libere relativiste.

Indicatie: $E^2 = p^2c^2 + m_0^2c^4$.

R: $v_f = c\sqrt{\frac{m_0^2c^2}{\hbar^2k^2} + 1}, \qquad v_g = \frac{\hbar k}{m_0\sqrt{\frac{\hbar^2k^2}{m_0^2c^2} + 1}}.$

5.5. RELATIILE DE NEDETERMINARE ALE LUI HEISENBERG

În mecanica clasica starea unui obiect sau a unui sistem este perfect determinata daca se cunoaste **pozitia si impulsul** acestuia în orice moment, existând posibilitatea determinarii lor simultane. Heisenberg a constatat ca pentru microobiecte pozitia sau impulsul pot fi definite cu precizie, dar **exista o limitare a preciziei cu care acestea pot fi determinate în acelasi moment**. Aceste observatii îsi au exprimarea în relatiile de incertitudine ale lui Heisenberg.

Daca particula în miscare este descrisa de functia de unda y, consideram ca ea se gaseste cel mai probabil în acea regiune a spatiului unde amplitudinea undei este mare. Pozitia particulei este bine determinata daca amplitudinea undei este nenula într-o mica regiune din spatiu, fiind nula în rest. Daca functia de unda care descrie particula are amplitudinea constanta într-o regiune întinsa, determinarea pozitiei particulei este afectata

de incertitudine (fig. 5.6). Pe de alta parte, impulsul este legat de lungimea de unda asociata prin relatia (5.32), deci impulsul poate fi determinat daca este bine precizata lungimea de unda, adica când functia de unda prezinta proprietati de periodicitate.

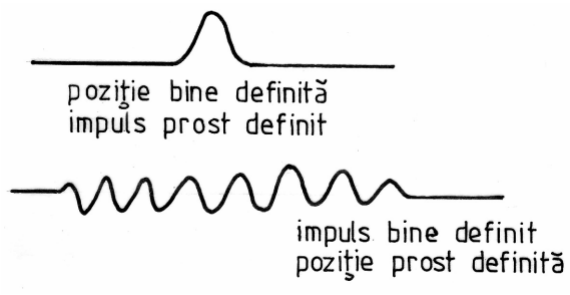


Fig. 5.6.

Ca masura a preciziei de determinare a pozitiei Δx se poate lua lungimea trenului de unda care corespunde la n oscilatii complete:

$$\Delta x \sim n l = \frac{2p\hbar}{p} n. \quad (5.56)$$

Deoarece lungimea de unda este atât de bine definita cu cât trenul de unda contine un numar n mai mare de oscilatii complete, ca masura a incertitudinii procentuale a determinarii lungimii de unda se poate lua

$$\frac{\Delta l}{l} \sim \frac{1}{n}. \quad (5.57)$$

Daca l este definit de relatia (5.33), înseamna ca $\Delta l = \frac{2p\hbar}{p}\frac{\Delta p}{p}$. Deci,

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta p}{p}. \quad (5.58)$$

Din (5.58) si (5.56) rezulta $\Delta x \cdot \Delta p = n l \cdot p \frac{\Delta l}{l} = 2p\hbar = h$.

Relatia de incertitudine adevarata pentru toate microobiectele este

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq h \quad (5.59)$$

si din care reiese ca **pozitia si impulsul pentru microparticule nu pot fi determinate simultan oricât de precis**. În mod similar se dovedeste existenta unei relatii de nedeterminare între timpul în care o particula trece dintr-o stare în alta si energia corespunzatoare acestei treceri. Astfel, daca se exprima energia sub forma $E = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$, înseamna ca $\Delta E = \frac{p}{m}\Delta p = v\,\Delta p$ si având în vedere ca $\Delta t = \frac{\Delta x}{v}$, înmultind aceste ultime doua expresii se obtine

$$\Delta E\,\Delta t = \Delta x \cdot \Delta p$$

deci cu (5.59) rezulta

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq h. \quad (5.60)$$

Relatiile (5.59) si (5.60) reprezinta relatiile de nedeterminare ale lui Heisenberg. Aceste relatii **stabilesc limita de folosire a legilor fizicii clasice la microparticule** dovedind ca descrierea unui sistem de microparticule cu ajutorul notiunilor utilizate în mecanica clasica este improprie.

Probleme:

1. Folosind principiul de incertitudine sa se evalueze energia minima permisa pentru un electron într-un atom de hidrogen si distanta dintre acesta si nucleu.

R: $r_o = \frac{4p\, e_o \hbar^2}{m e^2} = \frac{e_o h^2}{p\, m e^2} = 0{,}529$ Å,

$$E_{\min} = E(r_o) = -\frac{m e^4}{8 e_o^2 h^2} = -13{,}5\, eV .$$

2. Functia de unda a atomului de hidrogen în starea fundamentala este de forma $y(r) = C e^{-r/a_o}$. Sa se determine constanta C.

Indicatie: $\int_0^\infty e^{-px} . x^n\, dx = \frac{n!}{p^{n+1}}$,

R: $C = \left(p\, a_0^3\right)^{-1/2}$.

VI. MECANICA CUANTICA

6.1. OPERATORI ÎN MECANICA CUANTICA. VALORI PROPRII. FUNCTII PROPRII

Descoperirea caracterului dual al microparticulelor a reprezentat un progres în fizica punând în evidenta ca acestea au proprietati ondulatorii si în acelasi timp, datorita relatiilor de nedeterminare ale lui Heisenberg, nu pot fi caracterizate prin traiectorii în sensul clasic al acestei notiuni. Datorita semnificatiei statistice pe care o are functia de unda asociata microparticulelor exista o schimbare radicala a reprezentarilor microsistemelor, care a necesitat o modificare în metodele de cercetare si aparatul matematic utilizat, care fac obiectul mecanicii cuantice. Este necesar sa se sublinieze ca în cadrul mecanicii cuantice nu se face o transpunere a legilor fizicii clasice la microparticule deoarece acestea se deosebesc radical în proprietati de corpurile microscopice prin caracterul lor dual, de corpuscul – unda.

La baza aparatului matematic utilizat sta faptul ca starea unui microsistem este descrisa de functia de unda $y\left(\vec{r},t\right)$ si probabilitatea ca particula sa fie localizata în elementul de volum dV este data de expresia:

$$\mathrm{d}w = y^{*}\left(\vec{r},t\right) y\left(\vec{r},t\right)\mathrm{d}V = \left|y\left(\vec{r},t\right)\right|^{2}\mathrm{d}V . \qquad (6.1)$$

Din aceasta relatie rezulta ca pot fi determinate valorile medii ale coordonatelor si ale componentelor impulsului microparticulei, de exemplu x si p_x cu ajutorul relatiilor:

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} y^{*}\, x\; y\;\mathrm{d}x \qquad (6.2)$$

si

$$\langle p_x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} y^{*}\, p_x\; y\;\mathrm{d}x . \qquad (6.3)$$

Daca functia de unda este de forma (5.52) $p_x y = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}y$, care conduce la scrierea relatiilor (6.2) si (6.3) în forma:

$$\langle x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} y^{*}\,\hat{x}\; y\;\mathrm{d}x \qquad (6.4)$$

si

$$\langle p_x\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} y^{*}\,\hat{p}_x\; y\;\mathrm{d}x . \qquad (6.5)$$

unde

$$\hat{x} = x \quad \text{si} \quad \hat{p}_x = -i\hbar\frac{\partial}{\partial x} \qquad (6.6)$$

sunt operatori care semnifica operatia care se efectueaza asupra marimii care le urmeaza. În acest mod pot fi definiti si alti operatori utilizati în mecanica cuantica cum sunt:

- ***operatorul impuls*** pentru $\vec{p} = \vec{1}_x\, p_x + \vec{1}_y\, p_y + \vec{1}_z\, p_z$

$$\hat{\boldsymbol{p}} = -\boldsymbol{i}\,\hbar\left(\vec{\boldsymbol{1}}_{\boldsymbol{x}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}} + \vec{\boldsymbol{1}}_{\boldsymbol{y}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{y}} + \vec{\boldsymbol{1}}_{\boldsymbol{z}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}}\right) = -\boldsymbol{i}\,\hbar\,\nabla; \tag{6.7}$$

- ***operatorul energie cinetica nerelativista*** pentru $T = \dfrac{p^2}{2m_0}$

$$\hat{\boldsymbol{T}} = \frac{\hat{\boldsymbol{p}}^{\boldsymbol{2}}}{\boldsymbol{2m_0}} = -\frac{\hbar^{\boldsymbol{2}}}{\boldsymbol{2m_0}}\Delta; \tag{6.8}$$

- ***operatorul moment cinetic*** pentru
$\vec{L} = \vec{r}\times\vec{p} = \vec{1}_x\left(y\,p_z - z\,p_y\right) + \vec{1}_y\left(z\,p_x - x\,p_z\right) + \vec{1}_z\left(x\,p_y - y\,p_x\right)$

$$\begin{aligned}
\hat{\boldsymbol{L}}_{\boldsymbol{x}} &= -\boldsymbol{i}\,\hbar\left(\boldsymbol{y}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}} - \boldsymbol{z}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{y}}\right),\\
\hat{\boldsymbol{L}}_{\boldsymbol{y}} &= -\boldsymbol{i}\,\hbar\left(\boldsymbol{z}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}} - \boldsymbol{x}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{z}}\right),\\
\hat{\boldsymbol{L}}_{\boldsymbol{z}} &= -\boldsymbol{i}\,\hbar\left(\boldsymbol{x}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{y}} - \boldsymbol{y}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\right);
\end{aligned} \tag{6.9}$$

- ***operatorul hamiltonian*** pentru $H = T + U\left(\vec{r}\right)$

$$\hat{\boldsymbol{H}} = -\frac{\hbar^{\boldsymbol{2}}}{\boldsymbol{2m_0}}\Delta + \boldsymbol{U}\left(\vec{\boldsymbol{r}}\right), \tag{6.10}$$

sau daca particula este încarcata electric cu sarcina *q* si se afla într-un câmp electromagnetic descris de potentialul vector $\vec{A}$ si de potentialul scalar $j\left(r\right)$

$$\hat{H} = \frac{1}{2m_0}\left(\hat{p} - q\hat{A}\right)^2 + q\,j\left(r\right) + U\left(r\right). \tag{6.11}$$

Oricarei marimi fizice *O* îi este asociat în mecanica cuantica un operator $\hat{O}$ care trebuie sa satisfaca ecuatia

$$\hat{O}\psi = \left\langle O\right\rangle\psi\ . \tag{6.12}$$

Valorile medii ale marimii *O*, $\left\langle O\right\rangle$, care satisfac ecuatia (6.12) si care impun ca **functia de unda** ψ **sa fie univoca, continua, finita**, cu **derivatele de ordinul I în raport cu variabilele spatiale continue si finite**, se numesc **valori proprii ale operatorului** $\hat{\boldsymbol{O}}$, iar functiile de unda corespunzatoare valorilor proprii se numesc **functii proprii ale operatorului** $\hat{\boldsymbol{O}}$. Conditiile impuse functiei de unda poarta numele de **conditii standard**.

Schrödinger a fost cel care a constatat ca îndeplinirea de catre functia de unda a conditiilor standard determina pentru valorile proprii ale operatorilor cuantici spectre discrete si a propus o ecuatie diferentiala de propagare a functiei de unda numita ecuatia lui Schrödinger, care reda dualismul corpuscul – unda al microparticulelor.

6.2. ECUATIA LUI SCHRÖDINGER

Problema impusa mecanicii cuantice consta în stabilirea functiilor de distributie ale microparticulelor care se afla în câmpuri de forte. Pentru aceasta, Schrödinger a facut analogie cu ecuatiile opticii ondulatorii pentru un mediu în care $n = n(r)$, ceea ce a condus la a rezolva o ecuatie de forma relatiei (6.12). Astfel, daca particula se afla într-o stare stationara de energie, operatorul din ecuatia (6.12) este operatorul lui Hamilton, deci

$$\hat{H}\,\psi = \langle H \rangle \psi \ , \tag{6.13}$$

unde $\langle H \rangle = E$ este energia totala a sistemului si prin înlocuirea operatorului $\hat{H}$ dat de (6.10) în (6.13) se obtine ecuatia:

$$\Delta\psi(\vec{r}) + \frac{2m_0}{\hbar^2}[E - U(r)]\psi(\vec{r}) = 0, \tag{6.14}$$

care reprezinta **ecuatia lui Schrödinger pentru cazul stationar (atemporala)** deoarece functia de unda ψ nu depinde decât de coordonatele spatiale, deci nu da o descriere a evolutiei în timp a sistemelor. Cu aceasta ecuatie pot fi stabilite proprietatile microparticulelor în starile stationare, adica prin rezolvarea ei se obtin valorile energiei si ale functiei de unda corespunzatoare acestor stari. Asa cum s-a stabilit în paragraful anterior, functiile de unda, solutii ale ecuatiei (6.14) se numesc functii proprii sau orbitali.

Daca sistemul interactioneaza cu mediul, el va varia în timp si evolutia lui este descrisa de o functie de unda care are si o dependenta de timp $\psi(\vec{r},t)$. Daca se deriveaza (5.53) în raport cu timpul se obtine

$$\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} E\,\psi(\vec{r},t), \tag{6.15}$$

care ne permite sa atribuim lui *E* semnificatia de operator

$$\hat{E} = i\,\hbar\frac{\partial}{\partial t} \tag{6.16}$$

deoarece $\hat{E}\,\psi(\vec{r},t) = i\,\hbar\,\dfrac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t}$.

Cu acest rezultat, ecuatia (6.13) în care functia de unda $\psi(\vec{r},t)$ este de forma (5.53) devine

$$i\,\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r},t)}{\partial t} = \hat{H}\,\psi(\vec{r},t), \tag{6.17}$$

care este **ecuatia temporala a lui Schrödinger**. Ecuatia lui Schrödinger nu se demonstreaza, ea se postuleaza si valabilitatea ei este confirmata de concordanta rezultatelor cu datele experimentale. Aceasta ecuatie joaca acelasi rol în mecanica cuantica ca si ecuatia lui Newton în mecanica clasica si ecuatiile lui Maxwell în electrodinamica.

Ecuatiile (6.17) pentru functia de unda $\psi(\vec{r},t)$ si respectiv pentru functia de unda complex conjugata $\psi^*(\vec{r},t)$ au forma

$$i\hbar\frac{\partial y}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta y+U(\vec{r})y \tag{6.18}$$

si

$$-i\hbar\frac{\partial y^*}{\partial t}=-\frac{\hbar^2}{2m_0}\Delta y^*+U(r)y^*. \tag{6.19}$$

Înmultind la stânga ecuatia (6.18) cu y^* si respectiv (6.19) cu y si scazându-le se obtine:

$$\frac{\partial}{\partial t}(y^*y)=-\frac{i\hbar}{2m_0}\nabla(y^*\nabla y-y\nabla y^*) \tag{6.20}$$

unde daca

$$\vec{j}=\frac{i\hbar e}{2m_0}(y^*\tilde{\nabla}y-y\tilde{\nabla}y^*) \tag{6.21}$$

are semnificatia de **densitate de flux de probabilitate**, si $w(\vec{r},t)=e|y(\vec{r},t)|^2=e\,y^*(\vec{r},t)y(\vec{r},t)$ este **densitatea de probabilitate**, relatia (6.20) ia forma:

$$\frac{\partial w}{\partial t}+\tilde{\nabla}\vec{j}=0, \tag{6.22}$$

care este expresia ecuatiei de continuitate. Ea exprima în forma locala **conservarea numarului de microparticule din sistem**.

Teoria lui Schrödinger si-a dovedit valabilitatea prin aplicarea ei la studiul atomilor si moleculelor putând fi folosita la descrierea miscarii oricarui numar de particule care interactioneaza între ele. În paragrafele urmatoare vom prezenta câteva probleme care pot fi rezolvate cu ajutorul acestei teorii.

Problema:

O particula libera $(U=0)$ de masa m se misca în sensul pozitiv al axei Ox cu viteza v $(v<<c)$. Sa se scrie ecuatia lui Schrödinger pentru acest caz si solutia ei.

R: a) $\frac{d^2y}{dx^2}+\frac{2m}{\hbar^2}Ey=0$, unde $E=\frac{mv^2}{2}$;

b) $y=Ae^{\frac{im}{\hbar}\left(v_x-\frac{v^2t}{2}\right)}$.

6.3. MICROPARTICULA ÎN GROAPA DE POTENTIAL UNIDIMENSIONALA

Consideram cazul unidimensional, miscarea microparticulei se poate face numai pe directia axei *x*. În intervalul $0\le x\le\ell$ energia potentiala este 0, în exteriorul acestui interval energia potentiala fiind *U* (figura 6.1). Spatiul în care se misca particula este împartit în trei domenii I, II si III, miscarea fiind descrisa de ecuatiile lui Schrödinger:

$$\frac{d^2 y_1}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)y_1 = 0$$
$$\frac{d^2 y_2}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2}E y_2 = 0 \qquad (6.23)$$
$$\frac{d^2 y_3}{dx^2} + \frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)y_3 = 0$$

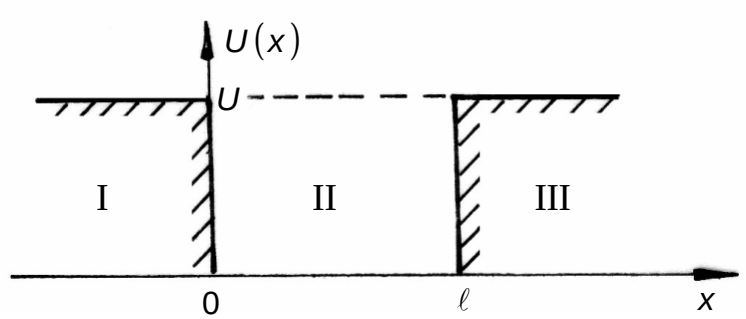


Fig. 6.1.

Notam

$$k_1^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2}(E-U)$$
$$k_2^2 = \frac{2m_0}{\hbar^2}\cdot E \qquad (6.24)$$

si astfel ecuatiile din cele trei domenii devin:

$$\frac{d^2 y_1}{dx^2} + k_1^2 y_1 = 0$$
$$\frac{d^2 y_2}{dx^2} + k_2^2 y_2 = 0 \qquad (6.25)$$
$$\frac{d^2 y_3}{dx^2} + k_1^2 y_3 = 0$$

În rezolvarea acestei probleme se disting doua situatii: cu $E > U$ si respectiv $E < U$.

Daca $E > U$, solutiile pentru cele trei domenii sunt oscilatorii si au forma

$$y_1 = A_1 e^{ik_1 x} + B_1 e^{-ik_1 x},$$
$$y_2 = A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x},$$
$$y_3 = A_3 e^{ik_1 x}.$$

Daca, în particular, $U = 0$ problema se reduce la miscarea particulei libere, deci spectrul energetic al microparticulei este continuu, fapt rezultat si din cauza ca pentru situatia $E > U$ nu se impun nici un fel de limitari pentru

functia de unda la ∞. În cazul în care $E < U$, prima si a treia ecuatie din sistemul (6.25) devin:

$$\frac{d^2 y_1}{dx^2} - k_1^2 y_1 = 0$$

$$\frac{d^2 y_3}{dx^2} - k_1^2 y_3 = 0$$

cea de a doua ecuatie pastrându-si forma. De asta data numai y_2 are caracter oscilator, y_1 si y_3 fiind cu caracter exponential (fig. 6.2) cu doua componente, una crescatoare si cealalta descrescatoare.

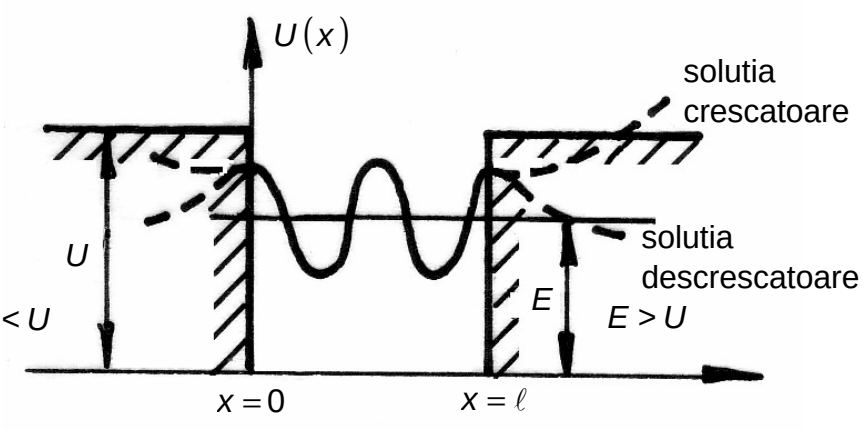


Fig. 6.2.

Ansamblul solutiilor în cele trei domenii este:

$$\begin{aligned} y_1 &= A_1 e^{-k_1 x} + B_1 e^{k_1 x} \\ y_2 &= A_2 e^{ik_2 x} + B_2 e^{-ik_2 x} \\ y_3 &= A_3 e^{-k_1 x} + B_3 e^{k_1 x} \end{aligned} \qquad (6.26)$$

Functiile de unda trebuie sa îndeplineasca conditiile standard. Prima conditie cere ca ele sa fie finite pentru orice valoare a lui x, ceea ce impune ca $B_1 = B_3 = 0$ pentru a fi îndeplinita aceasta cerinta când $x \to \infty$. În expresia lui y_2 primul termen reprezinta unda progresiva, iar al doilea unda regresiva, pe care daca o neglijam, înseamna ca

$$y_2 = A_2 e^{ik_2 x}. \qquad (6.27)$$

Conditiile standard impun continuitatea functiilor de unda si a primei lor derivate, ceea ce în cazul de fata înseamna:

$$\begin{aligned} y_1(0) &= y_2(0); \quad \left(\frac{dy_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{dy_2}{dx}\right)_{x=0} \\ y_2(\ell) &= y_3(\ell); \quad \left(\frac{dy_2}{dx}\right)_{x=\ell} = \left(\frac{dy_3}{dx}\right)_{x=\ell} \end{aligned} \qquad (6.28)$$

Aplicarea conditiilor (6.28) functiilor de unda (6.26) la care s-au facut modificarile impuse, conduce la

$$
\begin{aligned}
&A_1 = A_2 \\
&A_2\ e^{i k_2 \ell} = A_3\ e^{-k_1 \ell} \\
&-k_1 A_1 = i\ k_2 A_2 \\
&i\ k_2 A_2\ e^{i\ k_2 \ell} = -k_1 A_3\ e^{-k_1 \ell}
\end{aligned}
\qquad (6.29)
$$

Luând numai partea imaginara din stânga celei de a doua si respectiv a patra egalitate din (6.29) se obtine

$$
\begin{aligned}
&i\ A_2 \sin k_2 \ell = A_3\, e^{-k_1 \ell} \\
&i k_2\, A_2 \cos k_2 \ell = -k_1\, A_3\, e^{-k_1 \ell}
\end{aligned}
\qquad (6.30)
$$

Împartind aceste relatii se obtine

$$
\operatorname{tg} k_2 \ell = -\frac{k_2}{k_1} \qquad (6.31)
$$

Daca $U \to \infty$, atunci $k_1 \to \infty$ si din (6.31) rezulta ca

$$
k_2 \ell = n p\,; \quad n = 1,2,... \qquad (6.32)
$$

Din (6.32) si (6.24) se obtine **spectrul discret al energiei microparticulei în interiorul gropii de potential**:

$$
E_n = n^2\, \frac{\hbar^2}{2 m_0} \left(\frac{p}{\ell} \right)^2; \qquad n = 1,2,.3,.. \qquad (6.33)
$$

unde ***n* se numeste numar cuantic**. Valoarea $n = 0$ se exclude deoarece conduce la o functie de unda y_2 identic nula. Cu conditia (6.33) solutia (6.27) care reprezinta functia de unda care descrie starile cuantice ale microparticulei în interiorul gropii devine

$$
y_{2n} = A_2 \sin \frac{n p}{\ell} x\,. \qquad (6.34)
$$

Coeficientul A_2 al acestor functii proprii poate fi determinat din conditia de normare: $\int_0^{\ell} |y_{2n}|^2\, \mathrm{d}x = A_2^2 \int_0^{\ell} \sin^2 \frac{n p\, x}{\ell}\, \mathrm{d}x = A_2^2 \cdot \frac{\ell}{2} = 1$, care conduce la $A_2 = \sqrt{\frac{2}{\ell}}$ si functiile proprii în interiorul gropii în cazul stationar sunt

$$
y_{2n}(x) = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sin \frac{n p}{\ell}\, x\,. \qquad (6.35)
$$

Se vede ca daca $U \to \infty$, deoarece $k_1 \to \infty$ solutiile

$$
y_1 = A_1\ e^{-k_1 x} = 0
$$

$$
y_3 = A_3\ e^{-k_1 x} = 0
$$

deci functiile de unda (6.35) corespunzatoare starilor stationare cu energiile având valori date de (6.33) trebuie sa se anuleze la marginea gropii. Daca

$$
E_1 = \frac{\hbar^2}{2 m_0} \left(\frac{p}{\ell} \right)^2
$$

corespunzator lui $n=1$, $E_n = n^2 E_1$.

În figura 6.3 este reprezentata diagrama nivelelor energetice si functiile proprii corespunzatoare acestor stari stationare.

Solutia generala care descrie starea particulei este

$$y(x,t) = \sum_n y_n = \sqrt{\frac{2}{\ell}} \sum_n \sin n \frac{p\,x}{\ell} \cdot e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}. \qquad (6.36)$$

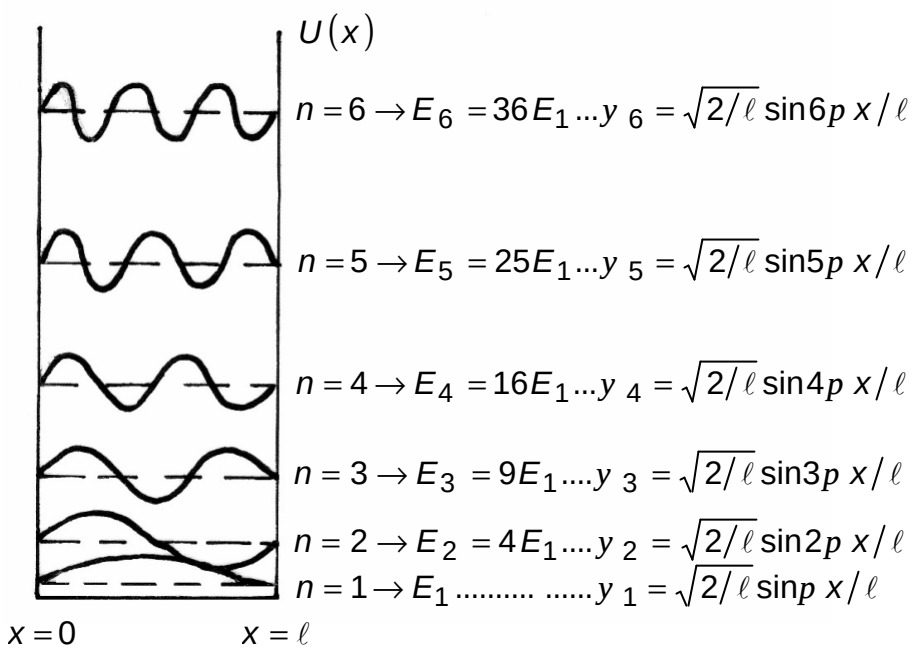
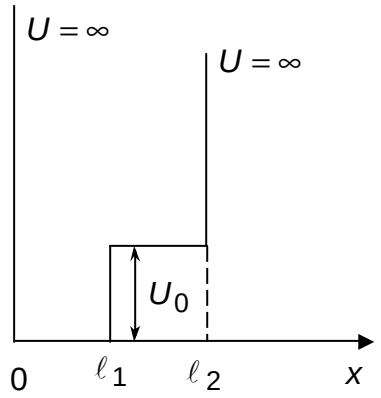

U(x)
n = 6 → E6 = 36E1 ... y6 = √(2/ℓ) sin6p x/ℓ
n = 5 → E5 = 25E1 ... y5 = √(2/ℓ) sin5p x/ℓ
n = 4 → E4 = 16E1 ... y4 = √(2/ℓ) sin4p x/ℓ
n = 3 → E3 = 9E1 .... y3 = √(2/ℓ) sin3p x/ℓ
n = 2 → E2 = 4E1 .... y2 = √(2/ℓ) sin2p x/ℓ
n = 1 → E1 .... y1 = √(2/ℓ) sinp x/ℓ
x = 0
x = ℓ

Fig. 6.3.

Starile descrise de functia (6.36) sunt stari stationare deoarece patratul modulului acestei functii care da probabilitatea de existenta a starii nu depinde de timp

$$|y_n(x,t)|^2 = y_n^*(x,t)\,y_n(x,t) = \frac{2}{\ell}\sin^2 n\frac{p\,x}{\ell}.$$

Problema:



O particula se afla într-o groapa de potential infinit de adânca, unidimensionala, reprezentata în figura ($U=\infty$ pentru $x=0$ si $x=\ell_2$). Sa se scrie ecuatiile Schrödinger pentru aceasta situatie, sa se determine ecuatia care da valorile posibile ale energiei particulei în cazul $E > U_0$.

R: $\frac{d^2y_1}{dx^2}+k_1^2y_1=0;\quad k_1^2=\frac{2m_0E}{\hbar^2}$

$\frac{d^2y_2}{dx^2}+k_2^2y_2=0;\quad k_2^2=\frac{2m_0(E-U_0)}{\hbar^2}$

$k_2\ tg\,k_1\ell_1=k_1\ tg\,k_2\ell_1.$

6.4. MICROPARTICULA ÎN GROAPA DE POTENTIAL TRIDIMENSIONALA

Problema prezentata în paragraful anterior se generalizeaza pentru cazul tridimensional considerând groapa de potential de forma paralelipipedica cu laturile ℓ_x, ℓ_y, ℓ_z în interiorul careia $U=0$ si la margine energia potentiala creste brusc, fiind $U=\infty$ si ramânând astfel în tot spatiul. Asa cum s-a constatat, la marginea gropii functia de unda se anuleaza, deci are sens sa se scrie ecuatia lui Schrödinger numai în interiorul gropii:

$$\Delta y+\frac{2m_0}{\hbar^2}Ey=0$$

sau cu notatia

$$k^2=\frac{2m_0}{\hbar^2}E \tag{6.37}$$

devine:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 y}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 y}{\partial z^2}+k^2y=0. \tag{6.38}$$

Metoda de rezolvare a acestei ecuatii diferentiale cu derivate partiale consta în a cauta solutia y sub forma unui produs de trei functii care depind de o singura coordonata, numita **metoda separarii variabilelor**

$$y(x,y,z)=X(x)Y(y)Z(z). \tag{6.39}$$

Putem folosi aceasta metoda deoarece **functia de unda are semnificatie probabilistica** si conform teoriei probabilitatilor compuse, probabilitatea producerii simultane a mai multor evenimente diferite independente este egala cu produsul probabilitatilor partiale.

Introducând aceasta solutie (6.39) în ecuatia (6.38) se obtine

$$YZ\frac{d^2X}{dx^2}+XZ\frac{d^2Y}{dy^2}+XY\frac{d^2Z}{dz^2}+k^2XYZ=0. \tag{6.40}$$

Împartind ecuatia (6.40) prin XYZ si considerând

$$k^2=k_x^2+k_y^2+k_z^2=\frac{2m_0}{\hbar^2}(E_x+E_y+E_z) \tag{6.41}$$

rezulta ecuatia

$$\left(\frac{1}{X}\frac{d^2X}{dx^2}+k_x^2\right)+\left(\frac{1}{Y}\frac{d^2Y}{dy^2}+k_y^2\right)+\left(\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}+k_z^2\right)=0 \tag{6.42}$$

care este formata din teri termeni fiecare depinzând de o singura variabila. Ecuatia (6.42) este satisfacuta numai daca

$$\frac{\mathrm{d}^2 X}{\mathrm{d}x^2} + k_x^2 X = 0$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 Y}{\mathrm{d}y^2} + k_y^2 Y = 0 \qquad (6.43)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 Z}{\mathrm{d}z^2} + k_z^2 Z = 0$$

ecuatii ale caror solutii sunt, în analogie cu cazul unidimensional

$$X(x) = \sqrt{\frac{2}{\ell_x}} \sin \frac{n_x p}{\ell_x} x$$

$$Y(y) = \sqrt{\frac{2}{\ell_y}} \sin \frac{n_y p}{\ell_y} y \qquad (6.44)$$

$$Z(z) = \sqrt{\frac{2}{\ell_z}} \sin \frac{n_z p}{\ell_z} z$$

cu conditia

$$\boldsymbol{E_{nx}} = \boldsymbol{n_x^2} \frac{\hbar^2}{\boldsymbol{2m_0}} \left(\frac{p}{\ell_{\boldsymbol{x}}} \right)^2$$

$$\boldsymbol{E_{ny}} = \boldsymbol{n_y^2} \frac{\hbar^2}{\boldsymbol{2m_0}} \left(\frac{p}{\ell_{\boldsymbol{y}}} \right)^2 \qquad (6.45)$$

$$\boldsymbol{E_{nz}} = \boldsymbol{n_z^2} \frac{\hbar^2}{\boldsymbol{2m_0}} \left(\frac{p}{\ell_{\boldsymbol{z}}} \right)^2$$

În relatiile (6.44) si (6.45), $\boldsymbol{n_x}$, $\boldsymbol{n_y}$, $\boldsymbol{n_z}$ **sunt numerele cuantice de translatie** si ele determina **valorile cuantificate ale energiei**, una pentru fiecare stare:

$$\boldsymbol{E_n} = \boldsymbol{E_{nx}} + \boldsymbol{E_{ny}} + \boldsymbol{E_{nz}} = \frac{\hbar^2 p^2}{\boldsymbol{2m_0}} \left(\frac{\boldsymbol{n_x^2}}{\ell_{\boldsymbol{x}}^2} + \frac{\boldsymbol{n_y^2}}{\ell_{\boldsymbol{y}}^2} + \frac{\boldsymbol{n_z^2}}{\ell_{\boldsymbol{z}}^2} \right) \qquad (6.46)$$

si functiile proprii care caracterizeaza starea:

$$\psi_{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y},\boldsymbol{z}) = \sqrt{\frac{\boldsymbol{8}}{\ell_{\boldsymbol{x}} \ell_{\boldsymbol{y}} \ell_{\boldsymbol{z}}}} \sin \frac{\boldsymbol{n_x} p\, \boldsymbol{x}}{\ell_{\boldsymbol{x}}} \sin \frac{\boldsymbol{n_y} p\, \boldsymbol{y}}{\ell_{\boldsymbol{y}}} \sin \frac{\boldsymbol{n_z} p\, \boldsymbol{z}}{\ell_{\boldsymbol{z}}} \qquad (6.47)$$

În cazul unei gropi cubice $\ell_x = \ell_y = \ell_z = \ell$, functiile de unda corespunzatoare starilor stationare devin

$$\psi_{\boldsymbol{n}}(\boldsymbol{x},\boldsymbol{y},\boldsymbol{z}) = \sqrt{\frac{\boldsymbol{8}}{\ell^{\boldsymbol{3}}}} \sin \frac{\boldsymbol{n_x} p\, \boldsymbol{x}}{\ell} \sin \frac{\boldsymbol{n_y} p\, \boldsymbol{y}}{\ell} \sin \frac{\boldsymbol{n_z} p\, \boldsymbol{z}}{\ell}, \qquad (6.48)$$

iar energia acestor stari

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{p}{\ell}\right)^2 \left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right) = \frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{p}{\ell}\right)^2 n^2 \qquad (6.49)$$

unde s-a notat

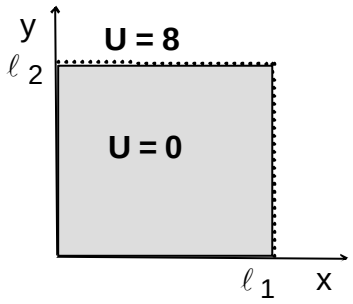
$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 .$$

Analizând expresiile (6.48) si (6.49) se constata ca pentru fiecare ansamblu de numere întregi n_x, n_y, n_z se obtine o functie proprie y, dar pentru toate starile pentru care $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ are aceeasi valoare se obtine aceeasi energie. De exemplu, pentru $n^2 = 14$ exista sase stari diferite asa cum se vede din tabelul 1 care corespund energiei $E = 14\frac{\hbar^2}{2m_0}\left(\frac{p}{\ell}\right)^2$. În cazul cutiei cubice **nivelele energetice sunt degenerate**, gradul de degenerare fiind dat de numarul de stari, egal cu 6 în exemplul considerat, corespunzatoare nivelului respectiv.

Tabelul 1

n_x	n_y	n_z	n^2
1	2	3	
1	3	2	
2	1	3	14
2	3	1	
3	1	2	
3	2	1	

Problema:



O particula se afla într-o groapa de potential bidimensionala. Laturile gropii sunt ℓ_1 si ℓ_2. Sa se determine valorile posibile ale energiei particulei.

R: $E_n = \frac{\hbar^2 p^2 n^2}{2m\ell^2}$, cu $n^2 = n_1^2 + n_2^2$.

6.5. MOMENTUL CINETIC ORBITAL ÎN TRATARE CUANTICA

În paragraful 6.1 am definit componentele $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ ale operatorului moment cinetic, care sunt exprimate de relatiile (6.9). De asemenea, se stie

ca operatorul patratului momentului cinetic $\hat{L}^2$ este legat de componentele $\hat{L}_x$, $\hat{L}_y$, $\hat{L}_z$ prin relatia

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 \qquad (6.50)$$

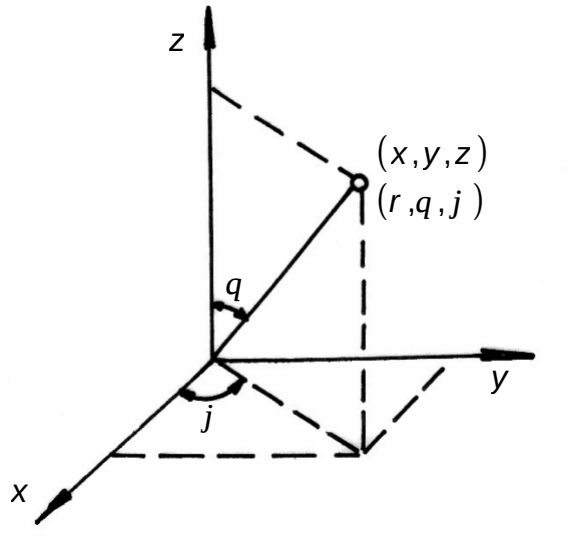


Fig. 6.4.

si a carei expresie ne propunem sa o determinam. Rezolvarea problemei este mai comoda daca se trece de la coordonatele carteziene la coordonatele sferice (fig. 6.4), astfel încât:

$$x = r\ \sin q\ \cos j\,,$$
$$y = r\ \sin q\ \sin j\,, \qquad (6.51)$$
$$z = r\ \cos q\,.$$

Daca se calculeaza $\frac{\partial y}{\partial j}$ avându-se în vedere relatiile de transformare (6.51) se obtine:

$$\frac{\partial y}{\partial j} = \frac{\partial y}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial j} + \frac{\partial y}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial j} + \frac{\partial y}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial j} = (-r\ \sin q\ \sin j\,)\frac{\partial y}{\partial x} + (r\ \sin q\ \cos j\,)\frac{\partial y}{\partial y} =$$
$$= -y\,\frac{\partial y}{\partial x} + x\,\frac{\partial y}{\partial y}\,.$$

Având în vedere ultima relatie din sistemul (6.9) si acest rezultat obtinut, rezulta ca

$$\hat{L}_z = -i\,\hbar\,\frac{\partial}{\partial j}\,. \qquad (6.52)$$

Procedându-se asemanator si cu relatiile de transformare (6.51) se obtine: $\hat{L}^2 y = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin q}\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\,\frac{\partial y}{\partial q}\right) + \frac{1}{\sin^2 q}\frac{\partial^2 y}{\partial j^2}\right]$, deci operatorul patratului momentului cinetic are expresia

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left[\frac{1}{\sin q}\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\,\frac{\partial}{\partial q}\right) + \frac{1}{\sin^2 q}\frac{\partial^2}{\partial j^2}\right]. \qquad (6.53)$$

În virtutea relatiei (6.12) ecuatia pentru determinarea valorilor proprii ale operatorului $\hat{L}^2$ este

$$\hat{L}^2 y\ (q, j\,) = L^2 y\ (q, j\,). \qquad (6.54)$$

În expresia operatorului $\hat{L}^2$ se vede ca acesta actioneaza numai asupra unghiurilor q si j, astfel ca functia de unda poate fi considerata ca

depinzând numai de aceste unghiuri, adica $y = y(q, j)$. Substituind operatorul $\hat{L}^2$ dat de (6.53) în relatia (6.54) si notând

$$l = \frac{L^2}{\hbar^2} \tag{6.55}$$

se obtine

$$\frac{1}{\sin q}\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\ \frac{\partial y}{\partial q}\right) + \frac{1}{\sin^2 q}\frac{\partial^2 y}{\partial y^2} + l\ y = 0 \tag{6.56}$$

Aceasta ecuatie trebuie rezolvata pentru întregul domeniu de variatie al lui q si j $(0 \le q \le p,\ 0 \le j \le 2p)$, impunând ca solutiile sa fie finite, continue si univoce. Rezolvarea ecuatiei (6.56) se face presupunând solutia ca un produs de doua functii, fiecare fiind dependenta de o singura variabila:

$$y(q, j) = \Theta(q)\,\Phi(j) \tag{6.57}$$

Substituind aceasta solutie în (6.56) se obtine:

$$\frac{\Phi}{\sin q}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}\left(\sin q\ \frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}q}\right) + \frac{\Theta}{\sin^2 q}\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}j^2} + l\ \Theta\,\Phi = 0 \tag{6.58}$$

care daca se împarte prin $\Theta\,\Phi$ conduce la o ecuatie în care se pot separa variabilele daca se considera ca

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}j^2} = -m^2\Phi \tag{6.59}$$

care este o ecuatie diferentiala care depinde numai de j si a carei solutie este

$$\Phi_m(j) = C\ e^{i m j} \tag{6.60}$$

Din conditia de periodicitate

$$\Phi_m(j) = \Phi_m(j + 2p) \tag{6.61}$$

rezulta valorile pe care le poate lua numarul întreg *m*, numit numar cuantic magnetic:

$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

Constanta *C* din (6.60) se determina din conditia de normare care, în acest caz este:

$$C^2 \int_0^{2p} e^{-i m j} \cdot e^{i m j}\ \mathrm{d}j = C^2 \int_0^{2p} \mathrm{d}j = 2p\ C^2 = 1$$

$$C = \frac{1}{\sqrt{2p}} \tag{6.62}$$

deci solutia (6.60) devine

$$\Phi(j) = \frac{1}{\sqrt{2p}}\, e^{i m j}\ . \tag{6.63}$$

Având în vedere notatia facuta în (6.59), ecuatia (6.58) devine:

$$\frac{1}{\sin q}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}\left(\sin q\ \frac{\mathrm{d}\Theta}{\mathrm{d}q}\right) - \frac{m^2\Theta}{\sin^2 q} + l\ \Theta = 0\,. \tag{6.64}$$

Aceasta ecuatie este ecuatia functiilor sferice si solutiile ei satisfac conditiile de a fi finite, continue si univoce numai pentru valori ale lui l care satisfac

$$l = \ell(\ell+1) \tag{6.65}$$

unde ℓ este un numar întreg pozitiv sau nul.

Calculul demonstreaza ca pentru fiecare valoare a lui ℓ exista $(2\ell+1)$ solutii care sunt functii sferice

$$\Theta(q) = N\, P_\ell^{|m|}(\cos q) \tag{6.66}$$

unde N este factorul de normare, iar $P_\ell^{|m|}(\cos q)$ sunt polinoamele Legendre. Cu rezultatele (6.60) si (6.66), solutia (6.57) devine

$$y_{\ell,m}(q,j) = \sqrt{\frac{(\ell - |m|)!\,(2\ell+1)}{(\ell+|m|)!\,4p}}\, P_\ell^{|m|}(\cos q)\, e^{imj} \tag{6.67}$$

în care s-a înlocuit factorul de normare N si în care m este un numar întreg care poate lua valorile

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots, \pm \ell \tag{6.68}$$

si numindu-se **numar cuantic magnetic**, adica ia $(2\ell+1)$ **valori**, unde

$$\ell = 0, 1, 2, \ldots \tag{6.69}$$

este **numarul cuantic orbital**.

Din (6.55) si (6.65) rezulta ca valorile proprii ale operatorului patratului momentului cinetic vor fi:

$$L^2 = \hbar^2 \ell(\ell+1) \tag{6.70}$$

iar functiile proprii ale acestui operator sunt date de (6.67).

Deoarece **pentru o valoare a numarului cuantic ℓ, exista $(2\ell+1)$ valori ale numarului cuantic m,** înseamna ca **unei valori proprii L^2 îi corespund $(2\ell+1)$ functii proprii care difera între ele prin numarul m**, deci apare o **degenerare de ordinul $(2\ell+1)$.**

Functiile proprii ale lui $\hat{L}^2$ sunt functii proprii si ale operatorului $\hat{L}_z$, adica satisfac

$$\hat{L}_z\, y = L_z\, y \tag{6.71}$$

care cu expresia operatorului $\hat{L}_z$ devine

$$-i\hbar \frac{\partial y_{\ell m}(q,j)}{\partial j} = L_z y_{\ell m}(q,j) \tag{6.72}$$

în care daca se introduce expresia (6.67) a functiei proprii si remarcam, ca dependenta de j a acestei functii este data numai de e^{imj}, din (6.72) se obtine

$$-i\hbar \cdot i\, m\, y_{\ell m} = L_z\, y_{\ell m}$$

care arata ca functiile proprii $y_{\ell,m}$ ale lui $\hat{L}^2$ sunt functii proprii si pentru $\hat{L}_z$, valorile proprii L_z fiind egale cu

$$L_z = \hbar m \tag{6.73}$$

Din cele expuse rezulta ca momentul cinetic orbital are valorile determinate de numarul cuantic orbital $\ell = 0,1,2,...$ prin relatia (6.70) care conduce la

$$\boldsymbol{L} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+\mathbf{1})} \qquad (6.74)$$

si ca **pentru fiecare valoare a lui** $\boldsymbol{L}$, determinata de valoarea lui ℓ **exista** $(\mathbf{2}\ell+\mathbf{1})$ **valori determinate ale proiectiei momentului cinetic** pe **axa Oz,** $\boldsymbol{L_z}$ date de (6.73). De exemplu, pentru $\ell = 1$, proiectia momentului cinetic orbital pe axa Oz, L_z are trei valori $L_z = \hbar, 0, -\hbar$ corespunzator valorilor lui $m = 1,0,-1$, iar pentru $\ell = 2$ exista cinci proiectii diferite (fig. 6.5). Se remarca din figura 6.5, ca unghiul facut de momentul cinetic orbital L cu axa Oz are numai anumite valori, orientarile momentului cinetic orbital fiind cuantificate:

$$\cos a = \frac{L_z}{L} = \frac{m\,\hbar}{\hbar\sqrt{\ell(\ell+1)}} = \frac{m}{\sqrt{\ell(\ell+1)}}. \qquad (6.75)$$

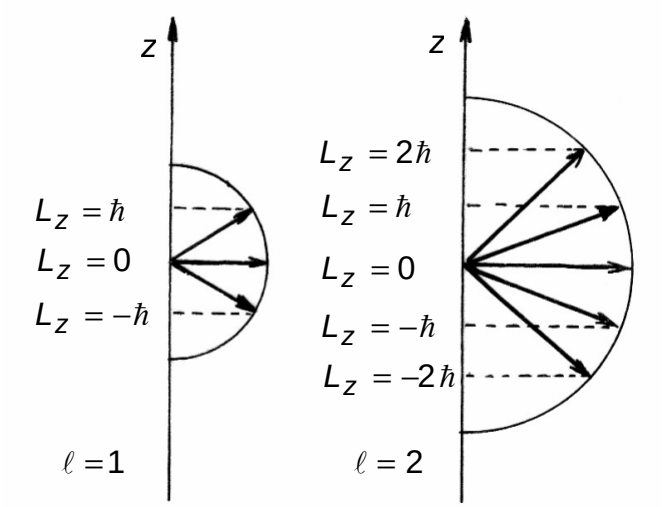


Fig. 6.5.

Momentul cinetic orbital nu se aliniaza paralel sau antiparalel cu Oz deoarece totdeauna $L_z < L$, respectiv $|m| < \sqrt{\ell(\ell+1)}$.

Expresiile obtinute pentru L_z si L (6.73) si (6.74) dovedesc ca valorile lor posibile sunt cuantificate. Componentele L_x si L_y ale momentului cinetic au ramas nedeterminate.

Problema:

Ecuatia unghiulara pe care o verifica functia de unda $y(q, j)$ este: $\Delta_{q,j}\, y = \frac{1}{\sin q}\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\,\frac{\partial y}{\partial q}\right) + \frac{1}{\sin^2 q}\frac{\partial^2 y}{\partial j^2} + l\, y = 0$. Ce valori are parametrul l al ecuatiei si cât este momentul cinetic L al particulei?

R: $l = \ell(\ell+1)$, $\ell = 0,1,...$;

$L = \hbar\sqrt{l}$.

6.6. ATOMII HIDROGENOIZI ÎN TRATARE CUANTICA

Atomii de tip hidrogenoid au fost tratati complet de mecanica cuantica ondulatorie. Electronul se misca în câmpul coulombian (care este un câmp central) al nucleului. Energia potentiala corespunzatoare acestui câmp este

$$U(r)=-\frac{Z\,e^2}{4\,p\,e_o\,r}=-\frac{Z\,q^2}{r}, \tag{6.76}$$

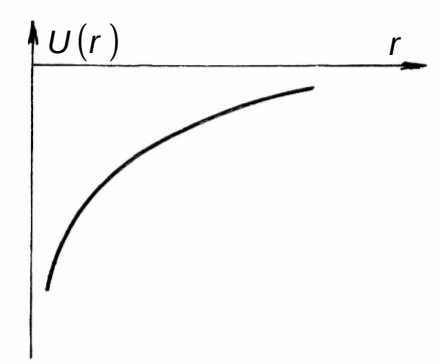


Fig. 6.6.

unde s-a notat

$$q^2=\frac{e^2}{4p\,e_o}. \tag{6.77}$$

Reprezentarea grafica a energiei potentiale (6.76) este o hiperbola echilatera (fig. 6.6) deci **electronul este plasat într-o groapa de potential ai carei pereti se înalta lent**.

Cu energia potentiala (6.77), ecuatia lui Schrödinger corespunzatoare starilor stationare este

$$\Delta y+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left[E+\frac{Zq^2}{r}\right]y=0. \tag{6.78}$$

Deoarece simetria sistemului este sferica, originea fiind în centrul nucleului presupus fix, **este convenabil sa se lucreze în coordonate sferice**, ecuatia (6.78) devenind:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial y}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left[\frac{1}{\sin q}\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\,\frac{\partial y}{\partial q}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\sin^2 q}\frac{\partial^2 y}{\partial j^2}\right]+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left[E+\frac{Zq^2}{r}\right]=0 \tag{6.79}$$

Rezolvarea acestei ecuatii **se face folosind metoda separarii variabilelor**, adica solutia $y(r,q,j)$ se considera a fi un produs de doua functii:

$$y(r,q,j)=R(r)\,Y(q,j), \tag{6.80}$$

unde $R(r)$ este o functie de unda radiala care descrie miscarea radiala a electronului si care este independenta de miscarea sferica, descrisa de functia de unda sferica $Y(q,j)$.

Introducând aceasta solutie (6.80) în ecuatia (6.79) se vor separa variabilele obtinându-se:

$$\frac{1}{R}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{Zq^2}{r}\right)r^2=$$
$$=-\frac{1}{Y}\left[\frac{1}{\sin q}\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\,\frac{\partial Y}{\partial q}\right)+\frac{1}{\sin^2 q}\frac{\partial^2 Y}{\partial j^2}\right]. \tag{6.81}$$

În egalitatea (6.81) membrul din stânga este dependent numai de *r*, iar membrul al doilea numai de variabilele q si j , iar pentru ca egalitatea sa fie satisfacuta este necesar ca fiecare membru sa fie egal cu o constanta l . Se obtin astfel ecuatiile:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{l}{r^2}+\frac{Zq^2}{r}\right)R=0 \qquad (6.82)$$

$$\frac{1}{\sin q}\frac{\partial}{\partial q}\left(\sin q\frac{\partial Y}{\partial q}\right)+\frac{1}{\sin^2 q}\frac{\partial^2 Y}{\partial j^2}+l\,Y=0. \qquad (6.83)$$

Ecuatia (6.83) coincide cu (6.56), unde constanta l este data de (6.65), si solutia ecuatiei (6.83) este expresia (6.67). Înlocuind în (6.82) pe l cu valoarea data de (6.65) se obtine ecuatia diferentiala radiala.

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right)+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E-\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}+\frac{Zq^2}{r}\right)R=0 \qquad (6.84)$$

Caracterul solutiei ecuatiei (6.84) depinde esential de valoarea energiei *E*, mai mare sau mai mica decât valoarea energiei potentiale la ∞, adica $E>0$ sau $E<0$. Aceasta rezulta din faptul ca ecuatia (6.84) include un potential efectiv:

$$\boldsymbol{U'(r)=U_1(r)+U_2(r)=-\frac{Zq^2}{r}+\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}}, \qquad (6.85)$$

care este o suma a unei **energii potentiale coulombiene**

$$\boldsymbol{U_1(r)=-\frac{Zq^2}{r}} \qquad (6.86)$$

si a uneia centrifugale

$$\boldsymbol{U_2(r)=\frac{\hbar^2}{2m_e}\frac{\ell(\ell+1)}{r^2}}. \qquad (6.87)$$

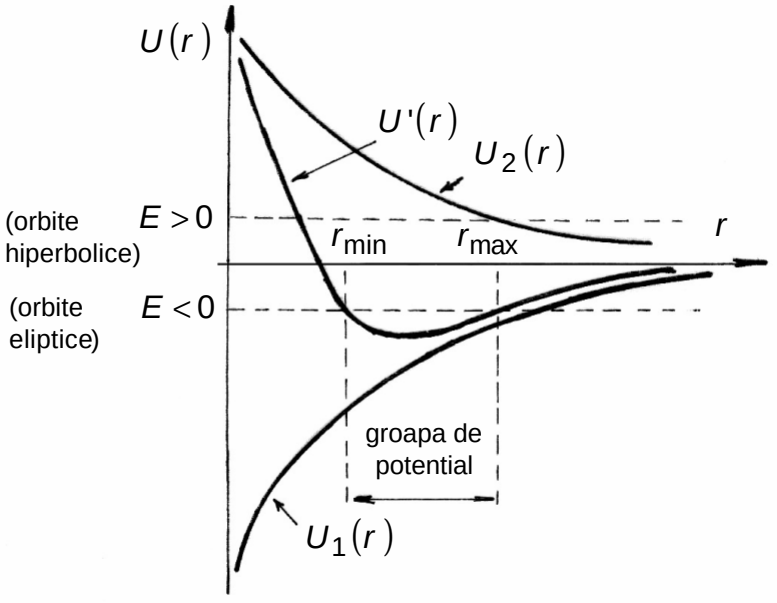


Fig. 6.7.

Se constata (fig. 6.7) ca pentru *r* mari, predomina termenul $U_1(r)$ si $U'(r)<0$, iar la distante *r* mici este dominant termenul $U_2(r)$ si $U'(r)>0$ (exceptând cazul în care $\ell=0$). O pozitie stabila a electronului se obtine pentru valori medii ale lui *r*.

Daca energia totala a electronului $E<0$, miscarea lui se face într-un domeniu limitat în ambele parti de bariere de potential, care din punct de vedere clasic corespunde unor **orbite eliptice si spectrul energetic este discret**. În cazul în care energia totala este pozitiva $(E>0)$, lipseste bariera de potential din dreapta, ceea ce are ca efect o nelimitare a traiectoriei în partea cu *r* mari si aceasta corespunde din punct de vedere clasic unor **orbite hiperbolice si spectrul energetic este continuu**. În atom, pozitia electronului trebuie sa fie limitata de o valoare maxima a lui *r*: r_{max} pentru ca orbita sa fie închisa (eliptica), deci pentru stari legate trebuie considerat cazul $E<0$.

În ecuatia radiala, pentru simplificare se fac schimbari de variabila si în final, cu toate conditiile impuse, se obtine pentru energie

$$E_n = -\frac{m_e Z^2 q^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{m_e Z^2 e^4}{2(4p\,e_o)^2\hbar^2}\frac{1}{n^2}, \qquad (6.88)$$

care este identica cu expresia cuantificata data de teoria elementara a lui Bohr, cu *n* având semnificatia de numar cuantic principal. Numarul cuantic orbital ℓ **poate avea una din valorile sirului**

$$0,1,2,...,(n-1) \qquad (6.89)$$

cu valoarea maxima $(n-1)$.

Cu rezultatele obtinute, functia de unda, solutie a ecuatiei (6.78), este:

$$y_{n,\ell,m}(r,q,j) = N_{n,\ell,m} R_{n,\ell}(r) P_\ell^{|m|}(\cos q) e^{i m j}, \qquad (6.90)$$

cu $N_{n,\ell,m}$ - **factorul de normare** determinat pentru fiecare functie de unda.

În cazul particular al atomului de hidrogen $(Z=1)$ în starea fundamentala ($n=1$, $\ell=0$, $m=0$), functia de unda este:

$$y_{1,0,0} = \frac{1}{\sqrt{p\,a_o^3}} e^{-\frac{r}{a_o}} \qquad (6.91)$$

unde

$$a_o = r_1 = \frac{4p\,e_o\hbar^2}{e^2 m_e} \qquad (6.92)$$

este identica cu raza primei orbite Bohr.

Asa cum rezulta din (6.90) **functia de stare a electronului depinde de numerele cuantice *n*, ℓ, *m*, în timp ce energia data de relatia (6.88) depinde numai de numarul cuantic *n***. Aceasta dovedeste ca **nivelele energetice pentru atomii hidrogenoizi sunt degenerate**, unui nivel energetic a carui energie este determinata de numarul cuantic *n*, îi corespund mai multe stari. Gradul de degenerare se determina prin însumarea numarului de stari corespunzatoare unui numar *n* dat: fiecarei valori a lui *n* îi corespund *n* valori ale lui ℓ si fiecarui ℓ dat îi revin $2\ell+1$

valori pentru numarul cuantic *m*, astfel ca numarul de stari corespunzatoare aceleiasi valori a energiei este

$$\sum_{\ell=0}^{\ell=n-1}(2\ell+1)=\left[2(n-1)+1+1\right]\frac{n}{2}=n^2. \qquad (6.93)$$

Degenerarea energiei atomilor hidrogenoizi provine din simetria câmpului coulombian.

Probleme:

1. Sa se scrie ecuatia lui Schrödinger pentru un electron care se misca în câmpul coulombian al unui nucleu imobil cu sarcina *Ze* si sa se arate cum depinde y de unghiul j .

R: $y(r,q,j)=R(r)\Theta(q)e^{imj}$.

2. Sa se scrie ecuatia lui Schrödinger pentru atomul de heliu.

R: $\Delta_1 y+\Delta_2 y+\frac{2m_e}{\hbar^2}\left(E+\frac{2q^2}{r_1}+\frac{2q^2}{r_2}+\frac{2q^2}{r_{12}}\right)y=0$

Δ_1,Δ_2 - laplaceenii care actioneaza asupra primului si celui de al doilea electron;

r_1,r_2 - distantele fata de nucleu ale atomilor;

r_{12} - distanta dintre electroni.

6.7. ANALIZA STARILOR CUANTICE PENTRU ATOMII HIDROGENOIZI

Expresia functiei de unda (6.90) evidentiaza faptul ca orice stare este definita de cele trei numere cuantice *n*, ℓ, *m*, ea fiind o stare proprie corespunzator celor trei marimi masurabile simultan: energia *E*, momentul cinetic *L* si proiectia momentului cinetic pe axa Oz: L_z. Fiecare din aceste marimi au în starea determinata de numerele *n*, ℓ si *m* valori bine determinate (prin relatiile (6.88), (6.74) si (6.73)), depinzând fiecare de un singur numar cuantic, propriu fiecareia din aceste marimi.

Asa cum rezulta din relatia (6.88), pe baze cuantice, în mod riguros s-a regasit relatia lui Bohr pentru energie, dar prin aceasta metoda **nu se pot stabili orbitele electronilor, deoarece notiunea de traiectorie nu are sens în mecanica cuantica**. Cunoasterea functiei de unda $y_{n,\ell,m}(r,q,j)$ da posibilitatea stabilirii probabilitatii de a gasi electronul într-o anumita regiune din apropierea nucleului. Astfel, **probabilitatea de a gasi electronul în jurul punctului** (r,q,j) **în volumul elementar** dV:

$$dV=r^2\,dr\,\sin q\,dq\,dj$$

este data de expresia

$$dW_{n,\ell,m}(r,q,j)=\left|y_{n,\ell,m}(r,q,j)\right|^2 r^2\,dr\,\sin q\,dq\,dj \qquad (6.94)$$

Produsul $e|y|^2$ reprezinta densitatea medie de sarcina în volumul elementar dV. Deci, daca se cunoaste $|y|^2$ în orice punct al atomului se poate stabili distributia statistica a sarcinii în atom pentru o stare cuantica data.

Pentru atomul de hidrogen în starea fundamentala, cu (6.91) densitatea de probabilitate este

$$\frac{dW_{1,0,0}}{dV} = w_{1,0,0} = |y_{1,0,0}|^2 = \frac{1}{p\, a_o^3} e^{-\frac{2r}{a_o}}. \qquad (6.95)$$

Deoarece expresia densitatii de probabilitate $w_{1,0,0}$ nu depinde de unghiurile q si j, atomul de hidrogen are o simetrie sferica, situatie care nu a putut fi relevata de teoria lui Bohr în care orbitele erau plane.

Localizarile electronului în diferite elemente de volum sunt evenimente care se exclud reciproc. Aceasta ne da posibilitatea de a stabili densitatea radiala de probabilitate $w_{n,\ell}(r)$ de a gasi electronul la o distanta de nucleu în patura sferica cu razele cuprinse între r si $r + dr$ prin integrare pentru toate unghiurile q si j:

$$dw_{n,\ell}(r) = R^2_{n,\ell}(r) r^2 dr \int_0^p \int_0^{2p} Y_\ell^{m*} Y_\ell^m \sin q\, dq\, dj = \\ = \text{const}\, R^2_{n,\ell}(r) r^2 dr = w_{n,\ell}(r) dr \qquad (6.96)$$

Reprezentarea grafica a densitatii radiale de probabilitate este data în figura (6.8) pentru electroni ns si np în atomul de hidrogen. Din aceste grafice se vede ca **electronul se poate gasi la diferite distante de nucleu, confirmând ca miscarea electronului nu mai poate fi reprezentata printr-o traiectorie ci printr-un orbital electronic** care reprezinta forma grafica a densitatii de probabilitate $w_{n,\ell}(r)$.

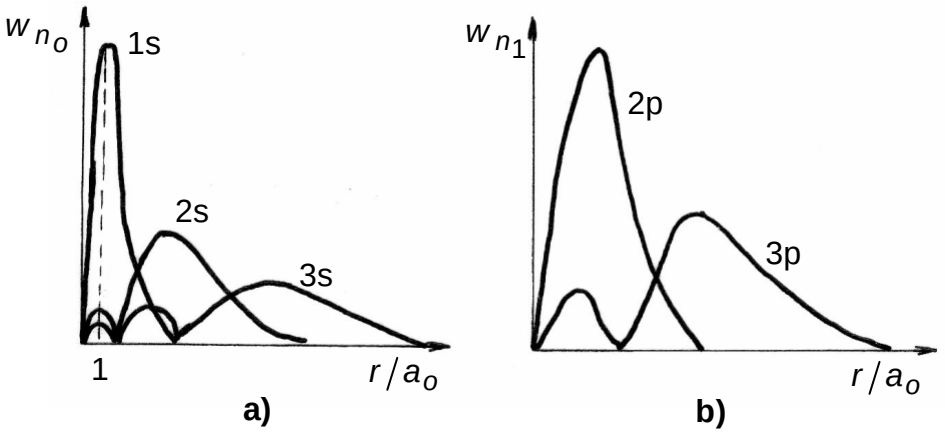


Fig. 6.8.

Aplicând relatia (6.96) pentru atomul de hidrogen se obtine:

$$dw_{1,0,0} = \frac{1}{p\,a_o^3} e^{-\frac{2r}{a_o}} r^2\, dr \int_0^{2p} \int_0^{p} \sin q\, dq = \\ = \frac{4}{a_o^3} e^{-\frac{2r}{a_o}} r^2\, dr = w_{1,0}(r)dr \tag{6.97}$$

Probabilitatea este maxima când $\frac{dw_{1,0,0}}{dr} = 0$ (adica pentru $\frac{d}{dr}\left(e^{-\frac{2r}{a_o}} r^2 \right) = 0$) din care rezulta ca aceasta conditie este satisfacuta pentru $r = a_o$, deci electronul în atomul de hidrogen stationeaza, de preferinta în vecinatatea "orbitei" fundamentale Bohr si a_o reprezinta distanta cea mai probabila la care se poate afla electronul fata de nucleu, asa cum se vede si din figura 6.8 a.

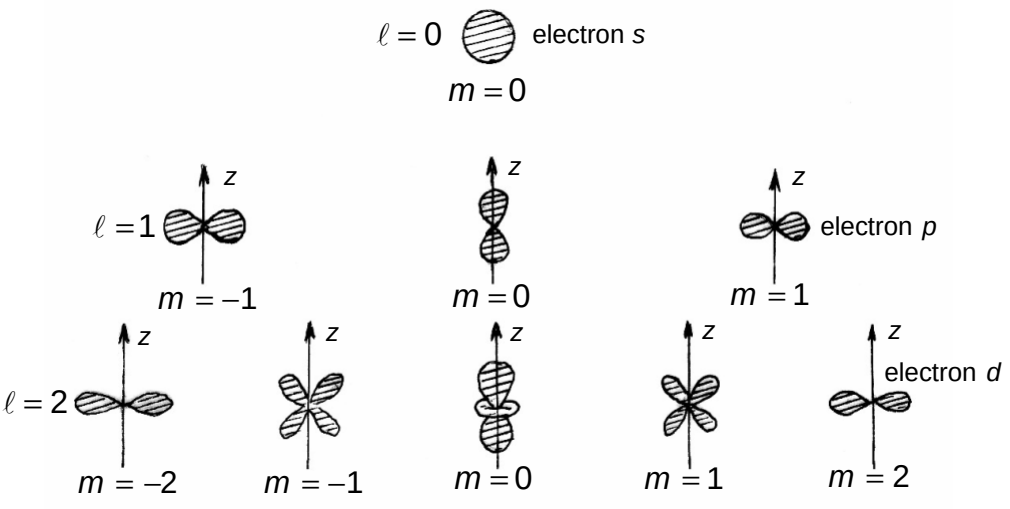


Fig. 6.9.

Pentru a obtine distributia probabilitatii dupa unghiuri, expresia (6.94) se integreaza pentru toate valorile lui r de la 0 la ∞:

$$dw_{\ell,m}(q,j) = Y_\ell^{m*} Y_\ell^m \sin q\, dq\, dj \int_0^{\infty} R_{n,\ell}^2(r) r^2 dr = \\ = \text{const}\, Y_\ell^{m*} Y_\ell^m \sin q\, dq\, dj = w_{\ell,m}(q,j) d\Omega \tag{6.98}$$

unde

$$d\Omega = \sin q\, dq\, dj$$

este elementul de unghi solid în care q este cuprins între q, $q + dq$ si j este între j, $j + dj$. Cu (6.67), relatia (6.98) devine:

$$dw_{\ell,m}(\theta,\varphi) = N^2_{\ell,m}\left[P_\ell^{|m|}(\cos\theta)\right]^2 d\Omega = w_{\ell,m}(\theta,\varphi)d\Omega \qquad (6.99)$$

unde $w_{\ell,m}(\theta,\varphi)$ este densitatea de probabilitate de a gasi electronul în jurul directiei determinate de unghiurile θ si φ, care asa cum rezulta din (6.99) are o simetrie de rotatie în jurul axei pe care a fost fixata proiectia momentului cinetic (axa Oz). În figura 6.9 sunt reprezentate graficele densitatilor de probabilitate $w_{\ell,m}$ pentru diferite stari ℓ, m, obtinute prin folosirea unui sistem de coordonate polare.

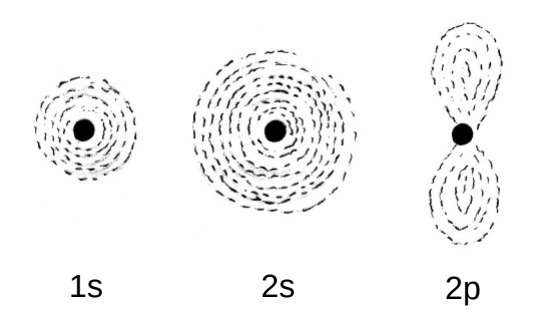


Fig. 6.10.

Reprezentând prin puncte cele doua tipuri de distributii, ceea ce este echivalent cu reprezentarea prin puncte a pozitiilor succesive a electronului într-un interval de timp relativ mare se obtine un nor electronic (fig. 6.10). Acest nor electronic este concentrat acolo unde densitatea de probabilitate este maxima. În general, atomul are simetrie sferica pentru toate starile $s(\ell=0)$ si o simetrie axiala pentru starile $p(\ell=1)$ unde norul electronic are forma de haltere, fiind alcatuit din doi lobi simetrici.

Probleme:

1. Functia proprie corespunzatoare starii 1s ($n=1$, $\ell=0$) a atomului de hidrogen are forma $y(r)=a\,e^{-r/r_1}$, unde r_1 este raza primei orbite Bohr. a) Sa se determine probabilitatea ca în aceasta stare electronul sa se afle în stratul sferic dintre razele r si $r+dr$. b) Care este distanta cea mai probabila, de la nucleu, la care se va gasi electronul?

R: a) $w(r)\,dr = 4p\;a^2 r^2 e^{-2r/r_1}dr$;

b) $r = r_1$.

2. Sa se determine distantele la care componenta radiala a probabilitatii de pozitie a electronului în atomul de hidrogen este maxima în starile 2p ($n=2$, $\ell=1$) si 3d ($n=3$, $p=2$), stiind ca partile radiale ale functiilor de unda care descriu aceste stari sunt: $R_{2p}(r)=a_2 r\,e^{-r/2r_1}$, $R_{3d}(r)=a_3 r^2 e^{-r/3r_1}$, unde r_1 este raza primei orbite Bohr.

R: $r_{2p}=4r_1$, $r_{3d}=9r_1$.

6.8. CUANTIFICAREA MOMENTULUI MAGNETIC ORBITAL

În electrodinamica momentul magnetic al unui curent circular se calculeaza ca produs între intensitatea curentului si suprafata delimitata de

curent. În mecanica cuantica, deoarece notiunea de traiectorie nu are sens, rolul de densitate de curent îl îndeplineste densitatea fluxului de probabilitate $\bar{j}$ data de (6.21), unde functia de unda are expresia (6.90), sau în forma mai restrânsa

$$y_{n,\ell,m}(r,q,j) = R_{n,\ell}(r)\,P_\ell^{|m|}(\cos q)\,e^{imj} \qquad (6.100)$$

În densitatea fluxului de probabilitate $\bar{j}$ intra operatorul ∇ si deoarece în câmp central simetria este sferica, este convenabil sa se utilizeze sistemul de coordonate sferice, pentru care componentele gradientului sunt: $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial q}$, $\frac{1}{r\sin q}\frac{\partial}{\partial j}$. Cu aceste consideratii, proiectiile lui $\bar{j}$, corespunzator coordonatelor r, q, j sunt:

$$j_r = \frac{\hbar e}{2m_e i}\left[P_\ell^{|m|}(\cos q)\right]^2\left[R\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r} - R\frac{\mathrm{d}R}{\mathrm{d}r}\right] = 0$$

$$j_q = \frac{\hbar e}{2m_e i r}\left[R_n^\ell(r)\right]^2\left[P\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}q} - P\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}q}\right] = 0$$

$$j_j = \frac{\hbar e}{2m_e i r\sin q}\left[R_n^\ell(r)P_\ell^{|m|}(\cos q)\right]^2\left[2e^{-imj}e^{imj}\,im\right] =$$

$$= \frac{m\hbar e}{m_e r\sin q}\left|y_{n,\ell,m}(r,q,j)\right|^2. \qquad (6.101)$$

Se constata ca j_r si j_q sunt nule deoarece $R_{n,\ell}(r)$ si $P_\ell^{|m|}(\cos q)$ sunt functii reale de variabilele r si q, iar rezultatul din (6.101) este determinat de termenul e^{imj}.

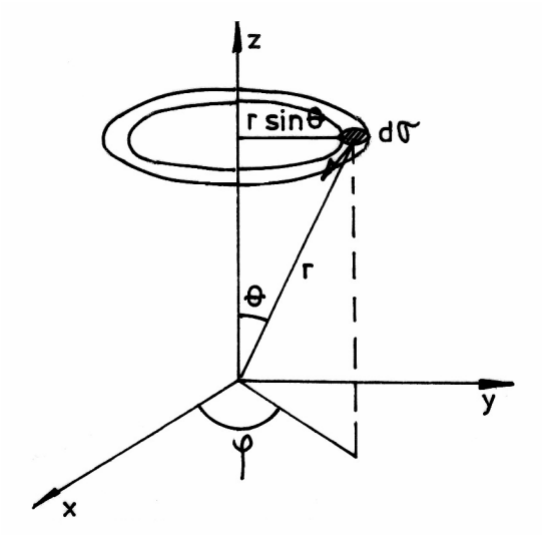


Fig. 6.11.

Aceste rezultate dovedesc ca nu exista curent în lungul razei sau al meridianelor, curentul circulând numai de-a lungul paralelelor (fig. 6.11), ca si cum ar exista o rotatie în jurul unei axe verticale.

Intensitatea curentului dI care trece prin suprafata ds care este orientata în planul meridian, este:

$$\mathrm{d}I = j_j\,\mathrm{d}s \qquad (6.102)$$

iar momentul magnetic al tubului elementar de curent care circula în lungul paralelei vazuta sub unghiul q si aflata la distanta *r* de centru, având directia axei Oz, este:

$$\mathbf{d}\mu_z = \boldsymbol{S}\,\mathbf{d}\boldsymbol{I} \qquad (6.103)$$

unde

$$S = \pi r^2 \sin^2 q\,. \qquad (6.104)$$

Înlocuind (6.101), (6.102) si (6.104) în (6.103) rezulta:

$$\mathrm{d}\mu_z = \pi r \sin q \frac{e\hbar m}{m_e}\left|\psi_{n,\ell,m}(r,q,\varphi)\right|^2 \mathrm{d}s\,. \qquad (6.105)$$

Momentul magnetic total μ_z se obtine integrând (6.105) pe întreg volumul *V* al atomului:

$$\mu_z = \frac{e\hbar m}{2m_e}\int_V 2\pi r \sin q \left|\psi_{n,\ell,m}(r,q,\varphi)\right|^2 \mathrm{d}s\,. \qquad (6.106)$$

În expresia de sub integrala

$$\mathrm{d}V = 2\pi r \sin q\ \mathrm{d}s \qquad (6.107)$$

este volumul tubului de curent. În interiorul tubului de curent $\left|\psi_{n,\ell,m}(r,q,\varphi)\right|^2$ este constanta, fiind nula în exteriorul lui si integrala din (6.107) este egala cu unitatea datorita normarii functiei de unda. Rezulta ca proiectia momentului magnetic orbital pe axa Oz are valoarea

$$\mu_z = \boldsymbol{m}\frac{\boldsymbol{e}\hbar}{\boldsymbol{2m_e}} = \boldsymbol{m}\mu_{\boldsymbol{o}}\,, \qquad (6.108)$$

unde $\mu_{\boldsymbol{o}}$ **este magnetonul Procopiu- Bohr**

$$\mu_{\boldsymbol{o}} = \frac{\boldsymbol{e}\hbar}{\boldsymbol{2m_e}}\,. \qquad (6.109)$$

Relatia (6.108) arata ca în starile cu $L_z \neq 0$ în atom exista un curent electric care da nastere unui moment magnetic orbital si în acest fel, atomul ca un întreg se comporta ca un dipol magnetic. Între proiectia momentului cinetic pe axa Oz, L_z si momentul magnetic orbital μ_z, conform relatiilor (6.73) si (6.108) exista relatia:

$$\frac{\mu_z}{L_z} = \frac{\mu}{L_z} = \frac{m\frac{e\hbar}{2m_e}}{m\hbar} = \frac{e}{2m_e}\,. \qquad (6.110)$$

Problema:

Cunoscând magnetonul Procopiu – Bohr μ_o si raza primei orbite Bohr $\boldsymbol{r_1} = \frac{\boldsymbol{4\pi\varepsilon_o\hbar^2}}{\boldsymbol{e^2 m_e}}$, sa se evalueze valoarea maxima a energiei în atomul de hidrogen.

R: $\boldsymbol{E_{max}} = \boldsymbol{E_1} = -\frac{\mu_{\boldsymbol{o}}}{\boldsymbol{e r_1^2}}$.

6.9. SPINUL ELECTRONULUI

S-a constatat experimental ca mecanica cuantica nerelativista (din care am analizat câteva elemente) nu poate explica unele fenomene din care pe unele le trecem în revista în cele ce urmeaza.

a) În **experienta efectuata de Stern si Gerlach**, un fascicul de ioni de atomi monovalenti (hidrogen, litiu sau argint) obtinut prin evaporare în cuptorul C, delimitat de un sistem de fante F_1, F_2 a fost lasat sa treaca printr-un câmp magnetic neomogen si pe ecranul E s-au înregistrat urmele ionilor (fig. 6.12).

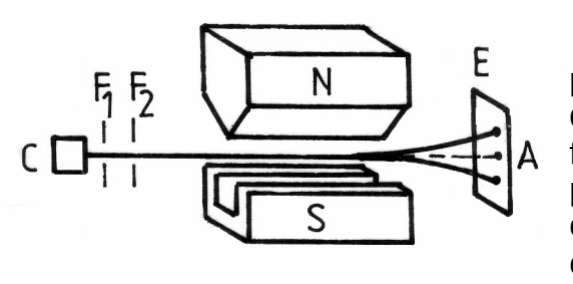


Fig. 6.12.

Câmpul magnetic neomogen produce o deviere a fasciculului si o descompunere a sa în atâtea fascicule separate câte valori posibile are proiectia momentului cinetic L pe directia câmpului care se considera directia Oz, deci câte valori are L_Z. Deoarece atomii au fost în starea s $(\ell = 0)$, pentru care numarul cuantic magnetic $m = 0$, întregul fascicul ar fi trebuit sa ajunga în A, dar experimental **s-au obtinut doua urme simetrice** fata de urma (din A) obtinuta în lipsa câmpului magnetic.

b) Analiza spectrelor atomilor cu un singur electron optic, cum este cazul Na a stabilit ca în loc de o singura linie spectrala corespunzator tranzitiei $2p \rightarrow 1s$ (fig. 6.13 a) se observa **un dublet al Na**, adica doua linii apropiate care pornesc din doua nivele apropiate (fig. 6.13 b).

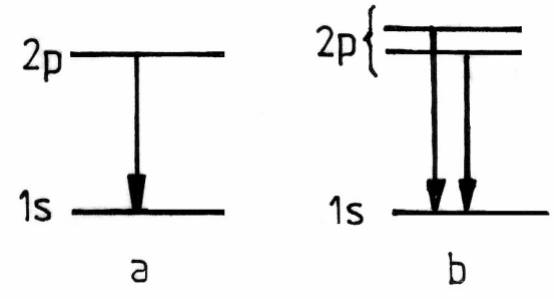


Fig. 6.13.

Teoria miscarii electronului într-un câmp central arata ca starea 2p ($n = 2$, $\ell = 1$) consta din trei nivele apropiate corespunzator numerelor $m = -1, 0, 1$, care se descompun numai într-un câmp magnetic exterior. Dar, asa cum se stie, dubletul Na se observa si în absenta unui astfel de câmp.

c) În **experienta efectuata de Einstein si de Haas**, o bara de Fe a fost suspendata prin intermediul unor fire în interiorul unui solenoid alimentat cu curent continuu, bara având posibilitatea de rotire în jurul axei proprii (fig. 6.14).

Prin schimbarea sensului câmpului magnetic se schimba sensul magnetizarii barei, deci si a momentului magnetic m_Z. În acelasi timp se modifica si proiectia L_Z a momentului cinetic datorita proportionalitatii dintre acesta si m_Z (conform relatiei 6.110). Ca urmare, bara se va roti si din rasucirea firului masurata prin devierea unui fascicul de lumina reflectat de

oglinda s-a putut determina L_z si s-a verificat raportul m_z/L_z obtinându-se valoarea $\boldsymbol{e/m_e}$, **în loc de** $\boldsymbol{e/2m_e}$ cum este stabilit prin relatia (6.110).

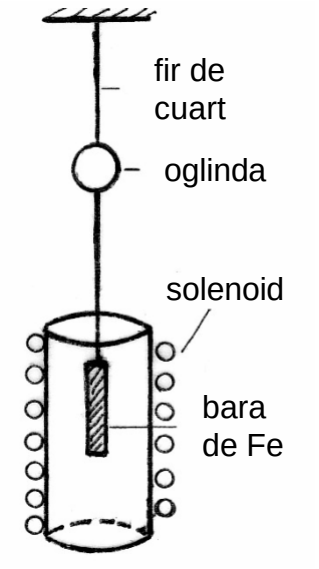


Fig. 6.14

Pentru explicarea acestor fapte experimentale, Uhlembeck si Goudsmit au emis in 1925 ipoteza ca **electronul poseda în afara de momentul cinetic orbital si de momentul magnetic orbital si un moment mecanic propriu si respectiv un moment magnetic propriu** care ar fi consecinta rotatiei electronului în jurul propriei axe, motiv pentru care a fost numit **spin**. Ulterior s-a constatat ca orice interpretare a spinului din punct de vedere clasic este exclusa, acesta având un caracter specific cuantic, cu aceleasi proprietati cuantice ca si momentul cinetic orbital, concluzie la care s-a ajuns riguros în cadrul mecanicii cuantice relativiste.

Prin analogie cu momentul cinetic orbital (6.50), operatorul patratului momentului de spin are expresia:

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \qquad (6.111)$$

si ca relatia (6.74), valoarea proprie a momentului de spin este

$$\boldsymbol{S = \hbar\sqrt{s(s+1)}} \qquad (6.112)$$

unde $\boldsymbol{s}$ **este numarul cuantic de spin**. De asemenea, analog momentului cinetic orbital, spinul $\boldsymbol{S}$ **poate avea** $\boldsymbol{(2s+1)}$ **proiectii pe axa Oz**. Toate faptele experimentale atesta ca deoarece **exista numai doua proiectii pe axa Oz**, numarul cuantic de spin are valoarea

$$\boldsymbol{s = \frac{1}{2}} \qquad (6.113)$$

Similar cu (6.73) proiectia spinului pe axa Oz este:

$$\boldsymbol{S_z = m_s \hbar} \qquad (6.114)$$

unde $\boldsymbol{m_s}$ **este numarul cuantic magnetic de spin** care, are numai doua valori care sunt

$$\boldsymbol{m_s = \pm\frac{1}{2}} \qquad (6.115)$$

În acest fel se poate explica dedublarea nivelelor energetice ale metalelor monovalente si rezultatul din experienta Stern si Gerlach.

Spinului îi corespunde un **moment magnetic de spin** care, conform experientei Einstein - de Haas este legat de momentul cinetic de spin prin relatia:

$$\frac{m_S}{S_z} = \frac{e}{m_e} \qquad (6.116)$$

care, cu (6.114) conduce la expresia momentului magnetic de spin:

$$m_s = \pm \frac{1}{2} \frac{e\hbar}{m_e} = \pm m_o , \qquad (6.117)$$

unde m_o este magnetonul Procopiu – Bohr (6.109).

Aceste rezultate pot fi fundamentate teoretic riguros folosind ecuatia relativista a lui Dirac.

Probleme:

1. Daca electronul din modelul cuantificat al atomului de hidrogen este o sfera cu masa m_e, sa se evalueze raza minima pe care o poate avea electronul daca se cunoaste numarul cuantic de spin al electronului $s = 1/2$.

Indicatie: $S = Iw$, unde w – viteza unghiulara de rotatie;

I – momentul de inertie al sferei de raza r;

$$I = \frac{2}{5} m_e r^2 .$$

R: $r_{\min} = \dfrac{5\hbar\sqrt{s(s+1)}}{2 m_e c}$.

2. a) Ce fapte experimentale arata ca electronul poseda moment cinetic propriu si unul magnetic? b) Sa se descrie experienta lui Einstein si de Haas. În ce consta importanta ei?

R: a) experimentele Stern si Gerlach, Einstein si de Haas, caracterul de dublet al spectrelor metalelor alcaline;

b) importanta experientei Einstein – de Haas: evaluarea momentului magnetic de spin al electronului.

6.10. SPECTRUL ATOMILOR HIDROGENOIZI

Substituind în relatia (6.88) valorile constantelor m_e, e si $\hbar$ cu conditia $Z = 1$ se pot calcula nivelele energetice ale electronului atomului de hidrogen. Se poate constata ca prin cresterea numarului cuantic principal n, nivelele se îndeasa, iar pentru $n = \infty$, $E_\infty = 0$ dupa care urmeaza domeniul cu $E > 0$ unde spectrul este continuu corespunzator atomului ionizat. Energia de ionizare se poate calcula din (6.88) substituind $n = 1$ si este

$$E_i = -E_1 = \frac{m_e q^4}{2\hbar^2} = 13{,}55\,\text{eV}. \qquad (6.118)$$

Prin trecerea electronului de pe nivelul E_n pe nivelul energetic E_n se emite radiatie cu frecventa u care se determina cu relatia

$$hu = E_n - E_{n'} \qquad (6.119)$$

sau înlocuind valorile lui E_n si $E_{n'}$ date de (6.88) se obtine

$$u = \frac{m_e Z^2 q^4}{4p\ \hbar^3}\left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2}\right) \text{ cu } n' < n . \qquad (6.120)$$

Aceasta relatie da frecventa luminii emise sau absorbite de atomul de hidrogen $(Z=1)$. Marimea $\frac{E_n}{h}$ **poarta numele de termen spectral**, iar

$$R=\frac{q^4 m_e}{4p\ \hbar^3}=3{,}27\times 10^{15}\ \text{s}^{-1} \qquad (6.121)$$

se numeste **constanta lui Rydberg – Ritz**. Cu (6.121) relatia (6.120) devine

$$u=Z^2R\left(\frac{1}{n'^2}-\frac{1}{n^2}\right). \qquad (6.122)$$

Toate frecventele care se refera la trecerile care se termina cu acelasi nivel inferior formeaza o serie spectrala.

Pentru atomul de hidrogen tranzitiile pe nivelul fundamental $(n'=1)$ **formeaza seria Lyman** care se gaseste în domeniul ultraviolet al spectrului si pentru care frecventele liniilor spectrale sunt:

$$u=R\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{n^2}\right) \text{ cu } n=2,3,...$$

În domeniul vizibil al spectrului hidrogenului se gaseste **seria Balmer**, corespunzatoare tranzitiilor pe nivelul cu $n'=2$ si a caror frecvente sunt

$$u=R\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n^2}\right) \text{ cu } n=3,4,...$$

Urmatoarele serii spectrale Paschen, Brackett, Pfund pentru tranzitiile pe nivelele cu $n'=3,4,5$ se situeaza în domeniul infrarosu al spectrului.

Spectrele atomilor hidrogenoizi He^+ si Li^{2+} au aceeasi forma cu cea a hidrogenului, dar lungimile de unda ale liniilor spectrale sunt deplasate spre domeniul lungimilor de unda scurte datorita factorului Z^2 care apare în relatia (6.120) a frecventei acestor linii.

Problema:

Pe suprafata unui metal având lucrul mecanic de extractie al electronului *L*, cade o radiatie provenita de la dezexcitarea atomilor de He, o data ionizati (He^+) care trec de pe nivelele cu numerele cuantice principale $n_1=4$ si $n_2=5$ pe nivelul cu $n=3$. a) sa se lungimile de unda l_1 si l_2 emise de He^+. b) lungimea de unda asociata fotoelectronilor emisi.

R: a) $\frac{1}{l_1}=RZ^2\left(\frac{1}{3^2}-\frac{1}{4^2}\right)$, $\frac{1}{l_2}=RZ^2\left(\frac{1}{3^2}-\frac{1}{5^2}\right)$;

b) $l_e=\frac{h}{\sqrt{2m_e\left(h\frac{c}{l_{1,2}}-L\right)}}$.

BIBLIOGRAFIE

1. D.Anghelescu si colab., *Fizica*, E,D.P, 1982.
2. G.G. Bratescu, *Optica*, E.D.P, 1982.
3. N. Basbulescu, *Fizica moleculara si caldura*, E.D.P., 1970.
4. M. Born, *Fizica atomica*, Ed. Stiinsifica, 1973.
5. F. Crawford, *Cursul de fizica Berkeley – Unde*, E.D.P., 1983
6. T. Cretu , *Fizica generala,* Ed. Tehnica, 1984
7. T. Cretu, **St. Tudorache**, *Fizica atomului,* Ed. Stiintifica si Pedagogica,, 1985
8. R. Feyman, *Fizica moderna*, Ed. Tehnica, 1969.
9. D. Halliday, H.Resnick, *Fizica*, E.D.P., 1975